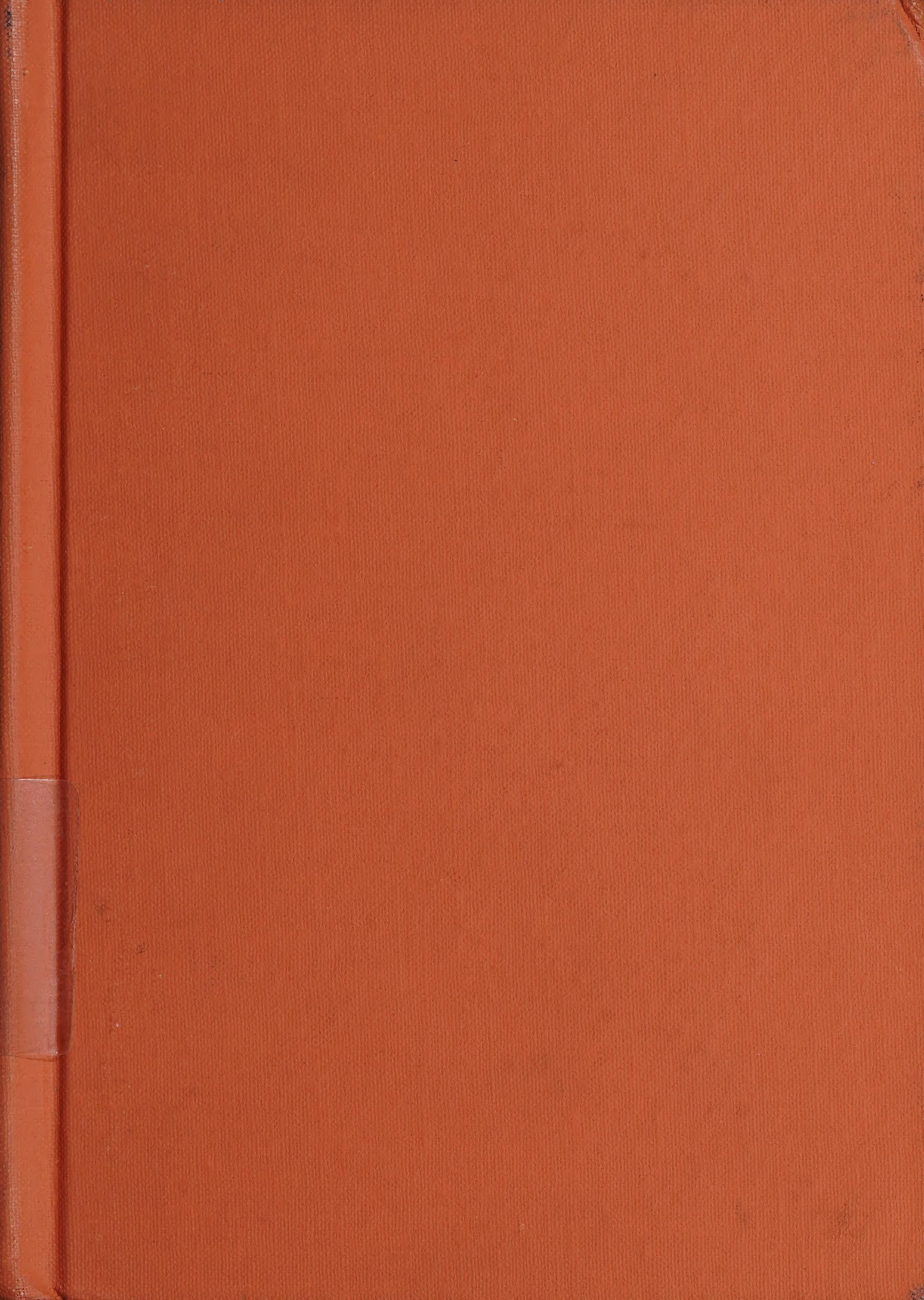


Das Kasein.

Das Kasein.

Dessen Zusammensetzung, Eigenschaften, Herstellung und Verwertung.

Von

Robert Scherer.

Mit 14 Abbildungen.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.



Wien und Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1919.

Buchdruckerei Carl Fromme, G. m. b. H., Wien.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort zur ersten Auflage.

Lange Jahre hindurch fand der Käsestoff der Milch ausschließlich Verwendung als Nahrungsmittel, und erst die wissenschaftlichen Forschungen in den letzten Dezennien auf dem Gebiete der Eiweißkörper hatten zur Folge, daß man diesen Stoff auch technisch auszunützen suchte.

Es ist daher leicht begreiflich, daß unsere Kenntnisse über dieses wichtige Produkt, besonders hinsichtlich seiner vielseitigen Verwendungsfähigkeit, noch ziemlich mangelhaft sind; nur vereinzelt finden sich Mitteilungen in den Fachschriften, und es erschien mir daher als dankbare Aufgabe, ein Buch über dieses Material zu verfassen. In erster Linie soll die Darstellung des Käsestoffes aus der Milch, die immer unter den gleichen Gesichtspunkten — Zerlegung der in der Milch suspendierten Kaseinverbindung durch Säure oder Ferment — erfolgt, dessen Reinigung und Trocknung geschildert werden. An diese anschließend, werden die Verwendungen zu Anstrichfarben und in der Malerei, zu Kitten, plastischen Massen usw. und schließlich auch zu modernen Nahrungsmitteln erörtert.

Ich darf mich wohl der Hoffnung hingeben, daß ich mit der vorliegenden Arbeit einem sichtbaren Mangel in der technischen Literatur abgeholfen habe, und diese auch allenthalben freundliche Aufnahme findet.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches haben wissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Chemie im allgemeinen und auf jenem der Kolloidchemie im besonderen zu äußerst wertvollen Ergebnissen über die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Eiweißkörper, zu welchen auch das Kasein zählt, geführt.

Hand in Hand mit diesen Forschungen gingen auch die praktischen Bestrebungen, den Käsestoff der Milch — und nur von diesem ist im vorliegenden Werke die Rede — für die verschiedensten Zwecke nutzbar zu machen.

Die vielseitige Verwendbarkeit des Kaseins und die rege Nachfrage nach diesem Produkte hatten eine wesentlich gesteigerte Produktion zur Folge.

Neue Erfindungen und Verbesserungen auf dem Gebiete der Kaseinerzeugung blieben nicht ohne Einfluß auf die Menge und Beschaffenheit dieses Produktes.

Soweit es im Rahmen dieses Werkes zulässig erschien, war der Verfasser bemüht, alle wichtigen Neuerungen in bezug auf Herstellung und Verwertung des Kaseins aufzunehmen und er hofft, daß auch die zweite Auflage seines Werkes die Leser befriedigen wird.

Der Verfasser.

Einleitung.

Zu den Eiweißkörpern, die bekanntlich den hervorragendsten Teil im Leben der Pflanzen und Tiere bilden, zählt auch das Kasein, welches seiner chemischen Zusammensetzung nach in die Gruppe der Phosphorproteine gehört.

Das Kasein, welches als der wesentlichste Eiweißkörper in der Milch enthalten ist, wird durch Einwirkung von Säuren oder durch einen fermentativen Prozeß, wie er durch Einwirkung von Lab hervorgerufen wird, zur Ausscheidung gebracht.

Die letztere Art, nämlich die Herbeiführung der Milchgerinnung durch Lab, dem Extrakt der Magenschleimhaut der Kälber, ist seit alten Zeiten bekannt und man bedient sich dieses Verfahrens auch heute noch zur Gewinnung von Kasein für Nährpräparate und zur Käseherstellung.

Für technische Zwecke dagegen wird größtenteils jenes Kasein verwendet, welches durch das natürliche Sauerwerden der Milch als Quark oder Topfen oder durch Zusatz gewisser Säuren aus der Milch abgeschieden wird.

Die Produktion von Kasein ist naturgemäß nur dort rentabel, wo Milch in großen Mengen vorhanden ist. Es kommen daher für die Massenproduktion von Kasein in erster Linie jene Länder in Betracht, die einen entsprechenden Reichtum an Vieh besitzen, wie z. B. Amerika und Argentinien.

Die Einfuhr Deutschlands an Kasein ist aus umstehender Tabelle ersichtlich, welche sich auf das Jahr 1913 bezieht.

Alle Mengenangaben verstehen sich in Doppelzentner. Alle Wertangaben verstehen sich in 1000 Mark, so daß also die Zahl 100 bei den Werten einen Wert von 100.000 Mark darstellt.

Bezugsreich	q	Wert
Argentinische Republik	13.215	793
Australien	377	23
Belgien	197	12
Brasilien	30	2
Dänemark	2.360	142
Frankreich	42.235	2534
Großbritannien	697	42
Neu-Seeland	1.743	105
Niederlande	446	27
Norwegen	6	0
Österreich-Ungarn	21	1
Rußland	1.367	82
Schweden	1.862	112
Schweiz	173	10
Spanien	42	4
Vereinigte Staaten von Amerika	434	26

Die Kaseinproduktion hängt ganz wesentlich von einer rationellen Milchwirtschaft ab.

In Österreich war die Milchwirtschaft stets von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung und eine in großzügiger Weise durchzuführende Organisation könnte hier von großem Wert für die Zukunft sein.

Dort, wo gute Ansätze, sei es für die Hebung der Milchergiebigkeit, sei es für die rationelle Verwertung der Milch existieren, sollten die als zweckentsprechend befundenen Prinzipien in möglichster Ausdehnung Anwendnng finden. Jedenfalls sollte mit der zielbewußten planmäßigen Disposition und der Einleitung der notwendigen Aktion dort, wo schon heute Resultate erzielbar sind, keine Zeit verloren werden. Nach der altgewohnten Weise, welche die Entwicklung dem freiem Ermessen der einzelnen Interessenten allein überließ, kann das erstrebte Ziel nicht, oder doch nur in viel zu langsamem Tempo erreicht werden. Die notleidende Volkswirtschaft fordert aber gebieterisch eine möglichst lebhafte Entwicklung und baldigste Ergebnisse eindrucksvoller zahlenmäßiger Resultate. Es wird daher ohne einen gewissen Zwang auf die Produzenten nicht abgehen. Erkennt der Landwirt in der Entwicklung erst seinen Vorteil, so wird er leicht zu gewinnen sein und zu dem erstrebten Erfolg mit beitragen helfen.

Die für die Hebung der Milchwirtschaft möglichst allgemein einzuleitende Aktion hätte, wie der auf dem Gebiete des Molkereiwesens bekannte Dr. Georg Zirn in der „Österreichischen Molkerei-Zeitung" 1917 anführt, von vornherein nach sechs Hauptgesichtspunkten gleichzeitig zu erfolgen:

1. Erhöhung der Kuhzahl. 2. Steigerung der Milchergiebigkeit der einzelnen Kühe. 3. Abkürzung der Säugezeit. 4. Möglichst rationelle Verwertung der erzeugten Milch. 5. Gleichmäßig hohe Verwertung der Milch im Laufe des Jahres. 6. Verwertung der Nebenprodukte bei der Milchverarbeitung für Schweinemast.

Bezüglich der Verwertung der überschüssigen Milch läßt sich folgendes bemerken:

Die weitaus größte in Österreich erzeugte Milchmenge wird, soweit sie nicht dem Eigenverbrauch der Produzenten dient oder dem direkten Konsum zugeführt wird, in den ländlichen Wirtschaften noch immer nach dem alten Aufrahmverfahren zu Butter verarbeitet oder auch direkt an Schweine verfüttert. Im letzteren Falle wird die Milch ähnlich ungünstig ausgenützt wie bei ihrer Verfütterung an Kälber. Bei dem üblichen Aufrahmverfahren werden nur zirka 73% des in der Milch enthaltenen Fettes als Butter gewonnen, während der Rest in der Mager- und Buttermilch verbleibt, welche zumeist als Schweinefutter dient. Moderne Zentrifugenmolkereien dagegen entnehmen das Fett der Milch bis auf fast 98% und buttern auch den gewonnenen Süßrahm besser aus. Als wichtiger Vorteil fällt noch ins Gewicht, daß die Molkereibutter wegen ihrer besseren Qualität um zirka *K* 1·— pro 1 kg in Friedenszeiten höher bezahlt wurde als die in den Wirtschaften selbst erzeugte sogenannte Bauernbutter. — Da zu 1 kg Butter 25 l Milch erforderlich sind, macht diese schlechtere Qualität allein eine Minderverwertung von 4 *h* pro 1 l aus; die geringere Ausbeute ist mit zirka 2 *h* zu veranschlagen, so daß die Milch in der Molkerei um 6 *h* pro 1 l günstiger verwertet wird. Die in den Wirtschaften nach dem alten Aufrahmverfahren verwertete Milch dürfte mit 500 l pro Kuh und Jahr anzunehmen sein. Der Verlust macht daher bisher durchschnittlich

pro Kuh *K* 30·— oder auf 5 Millionen Kühe berechnet, 150 Millionen Kronen jährlich aus. Bei dem künftigen Preis von 30 *h* pro 1 l Milch beträgt der Ausfall 300 Millionen Kronen. Damit ist zunächst nur das Fett der Milch günstiger verwertet. Die verbleibende Magermilch mit ihrem Gehalt an Eiweiß, Milchzucker und Milchsalzen, wird auch dort, wo die Milch zentrifugiert wurde, zum großen Teil verfüttert. Speziell das Eiweiß der Milch, das in derselben in ungefähr gleicher Menge wie das Fett enthalten ist, stellt ähnlich wie das Fleischeiweiß einen höchstwertigen Nährstoff dar, und sollte der menschlichen Ernährung in Form von Käse oder modernen Eiweißpräparaten zugeführt werden. Dies wird künftig um so notwendiger sein, als der Bevölkerung auf Jahre hinaus beträchtlich weniger Fleisch zur Verfügung gestellt werden kann, wenn jeder Viehstand allmählich wieder auf eine entsprechende Höhe gebracht werden soll. Die Höherverwertung des Eiweißes der Magermilch gegenüber der Verfütterung ist mit mindestens 1 *h* pro 1 l auf Basis des Friedenspreises von 15 *h*, oder 2 *h* auf Basis der künftig höheren Preise anzunehmen. Bei 5 Millionen Kühen und 500 l Magermilch, welche pro Kuh und Tag durch die rationellere Verwertung des Eiweißes günstiger ausgenützt werden, resultiert demnach ein Mehrwert von 50 Millionen Kronen jährlich.

Der durch die zentrale Verarbeitung erzielbare Mehrnutzen ist daher auf 350 Millionen Kronen jährlich einzuschätzen. Dieses Ziel ist nur durch eine großzügige Ausgestaltung des Molkereiwesens erreichbar. Die bestehenden Molkereien sind allmählich so zu vermehren und über das ganze Land zu verteilen, daß jeder Produzent seine erübrigte Milch täglich in einem für die Verarbeitung geeigneten Zustande ohne zu große Kosten und Zeitverluste nach einer Molkerei bringen kann. Die Milch selbst wäre regelmäßig täglich bei den Produzenten zu sammeln und der Molkerei zuzuführen. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich die Gründung von Zwangsgenossenschaften in den einzelnen Gemeinden, ähnlich wie sie

in Niederösterreich in großer Zahl bestehen. Dagegen dürfte sich die zwangsmäßige Errichtung von Genossenschaftsmolkereien kaum empfehlen. Vielmehr wird dort, wo für die genossenschaftliche Milchverarbeitung keine Neigung besteht, dieselbe der Initiative von Privaten durch den Staat zu kontrollierenden Unternehmungen zu überlassen sein.

Was nun die gleichmäßig hohe Verwertung der Milch im Laufe des Jahres anbelangt, so ist hier folgendes zu bemerken.

Die produzierte Milchmenge schwankt im Laufe des Jahres nicht nur bei der einzelnen Kuh nach der Laktationszeit, sondern besonders auch nach den Produktionsbedingungen. Die günstigste Produktionszeit liegt in den Frühjahrs- und Sommermonaten während der Grünfütterungszeit. Dann ist die Produktion nicht nur am billigsten, sondern auch am reichlichsten. Sie ist in guten Jahren so ausgiebig, daß der Markt die Milch- und Molkereiproduktenmengen kaum aufzunehmen vermag und die Preise daher durch das Überangebot beträchtlich sinken. Durch die Einrichtung von großen Zentralmolkereien auf dem Lande können nicht nur Butter und Käsesorten rc. zur Lagerung für die knappere Produktionszeit hergestellt werden, sondern es sind neuerdings auch Methoden erfunden worden, welche die Rückverarbeitung von in Form von Trockenmilch oder Kasein konservierter Milch zu Käse ermöglichen. Besonders in Kasein haben wir ein Produkt, das ohne Gefahr des Verderbens monatelang gelagert und jederzeit zur Verarbeitung als hochwertiges Nahrungsmittel sowohl als zu Industriezwecken Verwendung finden kann.

Wir sind demnach imstande, unter Anwendung der modernsten Methoden die Milch jahraus jahrein in jeder angelieferten Menge zum ungefähr gleichen Preise zu verwerten, wenn nur die technischen Einrichtungen ausreichend leistungsfähig disponiert sind. Dieser Fortschritt ist um so bedeutsamer, als bisher infolge der ungünstigen Verwertung der Milch gerade in der vorteilhaftesten Produktionszeit die Tendenz zur Produktionssteigerung zurückgehalten wurde. Wenn der Produzent die Sicherheit hat, in den Frühjahrs- und Sommer-

monaten seine angelieferte Milch, wie hoch auch die Menge sein mag, ebensogut zu verwerten wie im Winter, dann wird er ein viel größeres Interesse an der höheren Produktion haben. Zur Durchführung dieses Prinzips sind allerdings neben den technischen Einrichtungen größere Kapitalien für die zu lagernden Produkte erforderlich. Diese werden aber von Privatunternehmungen leicht aufgebracht. Die so erzielbare Mehrverwertung ist nach dem bisherigen Preise um mindestens 1 *h* pro 1 l Milch und Jahr, nach den künftigen Preisen mit zirka 2 *h* zu veranschlagen. Bei 700 l Anlieferung pro Kuh und Jahr ergibt dies bei 5 Millionen Kühen 70 Millionen Kronen Höherverwertung pro Jahr.

Die bei der Milchverarbeitung auf Butter, Käse und andere Produkte erübrigte Buttermilch und Molken sind bei einer entsprechenden Ergänzung durch Kraftfutterstoffe bekanntlich ein ausgezeichnetes Schweinefutter. Sie eignen sich selbst besser als reine Magermilch. In Südwest-Frankreich, dem bestorganisierten Gebiete der französischen Genossenschaftsmolkereien, konnten nach Einführung der Kaseinfabrikation und Fütterung der Schweine mit der abfallenden Molke an Stelle der Magermilch ebensoviel Schweine gehalten werden wie bei der früheren ausschließlichen Fütterung der kostbaren Magermilch allein, deren Käsestoff erfolgreich durch billigere Kraftfuttermittel ersetzt werden konnte; dabei blieben die Verlustziffern an Schweinen gegen früher nicht unwesentlich niedriger. In Verbindung mit den projektierten Zentralmolkereien wären daher Schweinehaltungen zur bestmöglichen Ausnützung aller Abfälle einzurichten. Die Erhöhung der Schweinezahl und Hebung der Schweinezucht und -mast überhaupt erweist sich künftig um so dringender als die Schlachtungen von Großvieh wesentlich geringer sein werden, wenn unser stark reduzierter Viehstand in absehbarer Zeit wieder auf seine alte Höhe und darüber ansteigen soll.

Die Schweinemast hat auch den Vorteil, daß sie unabhängig vom landwirtschaftlichen Betrieb gewissermaßen industriell im großen betrieben werden kann, daß das Schwein das Kraftfutter in kürzerer Zeit besser ausnützt als das Rind

und einen wesentlich höheren Fettgehalt im Fleisch aufweist. Wir führen daher mit der Schweinemast nicht nur mehr Fleischeiweiß, sondern besonders auch das mangelnde Fett in großen Mengen der Volksernährung zu. Veranschlagen wir diesen Vorteil nach den jahrelangen Erfahrungen in Frankreich nur mit $^1/_2$ *h* pro 1 l bei der künftigen Preisbildung, so erzielen wir damit bei 500 l Anlieferung pro Kuh und Jahr und 5 Millionen Kühen 25 Millionen Kronen Mehrwert pro Jahr.

Mit der Durchführung der geschilderten Organisationen dürfen demnach alljährlich ganz bedeutende volkswirtschaftliche Mehrwerte mit der Zeit erwartet werden.

Hand in Hand mit der rationellen Förderung der Milchwirtschaft müßte auch die der Kaseinproduktion folgen und es ist bei zielbewußter Arbeit durchaus möglich, daß Österreich dann nicht nur auf die Einfuhr von Kasein nicht mehr angewiesen sein wird, sondern daß es nicht unbeträchtliche Mengen zur Ausfuhr wird bringen können.

Das Kasein findet seit einer Reihe von Jahren eine ausgebreitete Verwendung, die es hauptsächlich seiner Eigenschaft verdankt, in Lösung gebracht ein vorzügliches Klebe- und Bindemittel für die verschiedensten Zwecke zu bilden.

Man hat das Kasein schon in früherer Zeit als Farbenbindemittel zu Malereien und im Zeugdruck, zum Verleimen von Holz da und dort gebraucht. Seither ist der Verbrauch von Kasein ganz bedeutend geworden und man verwendet es zu Anstrichen und Malzwecken (Kaseinmalerei), in der Appretur, als Kitt- und Klebemittel, zu plastischen Massen, in der Papierfabrikation und zu vielen anderen Zwecken. Seitdem die Einwirkung des Formaldehyds auf Kasein (Unlöslichmachen desselben) näher studiert worden ist, hat man eine ganze Anzahl neuer Verwendungszwecke desselben gefunden, und es ist ganz außer Zweifel, daß es noch eine sehr bedeutende Rolle in der Technik zu spielen berufen ist. Aber auch sein ursprünglicher Zweck als Nahrungsmittel ist nicht außer acht gelassen worden; sein hoher Wert für die Ernährung des Menschen, seine leichte Assimilierbarkeit ließ bereits eine Reihe künstlicher Nährmittel

entstehen, die heute schon eine ausgebreitete Verwendung finden. Es erschien daher angemessen — in diesem Buche, unter Voranstellung der verschiedensten hauptsächlichsten Darstellungsarten und der Eigenschaften — alles Wissenswerte und Verwertbare in eine Anzahl von Abschnitten zu teilen, der jeder für sich ein abgerundetes Ganzes bildet, und zwar:

1. Mal- und anstrichtechnische Verwendung;
2. als Klebemittel und Kitte für die mannigfachsten Zwecke;
3. zu plastischen Massen (auch Galalith und Kunstfäden);
4. in der Textilindustrie;
5. in der Papierindustrie;
6. in der Lichtbildkunst;
7. in der Seifenfabrikation;
8. verschiedene Verwendungen;
9. Nahrungsmittel und Nährpräparate.

Die wohl zahlreich vorhandene, aber sehr zerstreute und seit Jahren gesammelte Literatur auf diesen Gebieten wurde gesichtet und soweit als angemessen berücksichtigt.

Das Kasein, seine Herkunft, Gewinnung und Eigenschaften.

Das Kasein (Käsestoff) bildet nächst dem Fett den wichtigsten Bestandteil der Milch. Der Gehalt an Käsestoff der Milch ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Bestandteile	Kuh	Ziege	Schaf	Stute	Eselin	Frau
Wasser	87·75	85·5	83·0	91·0	89·3	88·1
Butterfett	3·40	4·8	5·3	1·0	1·8	3·1
Käsestoff	3·15	3·8	4·6	1·3	0·7	0·5
Eiweiß	0·35	1·2	1·7	0·7	1·8	1·8
Milchzucker	4·60	4·0	4·6	5·6	5·9	6·3
Asche	0·75	0·7	0·8	0·4	0 5	0·2
Gewichtsprozent	100·00	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
Spezifisches Gewicht	1·0315	1·033	1·038	1·033	1·035	1·032

Der Gehalt der Kuhmilch an Käsestoff ist bei verschiedenen Einzelwesen zu verschiedenen Zeiten, von einer Abkalbung bis zur andern, bei verschiedenartiger Fütterung, auch bei verschiedenen Rassen eine schwankende:

	innerhalb			im Mittel	
Wasser . .	86·5	bis	89·5%	87·60%	Trockenmasse 12·40%
Milchfett .	2·7	„	4·3 „	3·40 „	
Käsestoff . .	2·7	„	4·0 „	3·15 „	
Eiweiß . .	0·2	„	0·6 „	0·35 „	
Globulin .	—		—	Spuren	
Milchzucker .	3·6	„	5·6 „	4·60 „	
Zitronensäure	—		—	0·14 „	
Extraktivstoffe	—		—	0·01 „	
Aschensalze .	0·6	„	0·9 „	0·75 „	

Wird die Milch (Vollmilch), wie sie vom Tiere kommt, der Ruhe überlassen oder mittels besonderer Vorrichtungen (Zentrifugen) in sehr schnelle, rotierende Bewegung versetzt, so scheidet sich der fettreiche Teil derselben, der Rahm, an der Oberfläche ab; wird dieser abgenommen, so verbleibt die sogenannte Magermilch. Diese Magermilch ist es nun, welche weiterhin zur Gewinnung des Käsestoffes oder Kaseins dient.

Magermilch enthält bei den gegenwärtig üblichen Entrahmungsverfahren 0·1 bis 0·5% Fett. Die Zusammensetzung der Magermilch ist verhältnismäßig großen Schwankungen unterworfen. Sind diese Schwankungen verschieden nach der Zusammensetzung der Vollmilch, aus welcher die Magermilch gewonnen wurde, so wird der Unterschied noch größer durch die Methode der Gewinnung.

Nach Prof. Dr. Fleischmann beträgt die mittlere Zusammensetzung

	der Vollmilch	der zentrifugalen Magermilch		der nach älterem Verfahren gewonnenen Magermilch	
Wasser	88·00%	90·30%	(75·312)	89·85%	(73·946)
Fett	3·25 „	0·25 „	(0·208)	0·75 „	(0·618)
Stickstoffsubstanz .	3·40 „	4·00 „	(3·336)	4·03 „	(3·317)
Milchzucker . . .	4·60 „	4·70 „	(3·919)	4·60 „	(3·785)
Mineralbestandteile	0·75 „	0·75 „	(0·625)	0·77 „	(0·624)

Die in Klammern hinter den Zahlen für Magermilch angegebenen Ziffern geben das prozentische Verhältnis, be-

zogen auf 100 Teile der ursprünglichen Vollmilch, an. Wenn man die in Klammern angefügte Zahlenreihe vergleicht mit den Prozentzahlen der Vollmilch, so sieht man, wie sich das Verhältnis der einzelnen Bestandteile durch die Entrahmung verschoben hat. Dabei ist angenommen, daß die Ausbeute an Magermilch beim Zentrifugalverfahren 83·4% und beim älteren Aufrahmverfahren 82·3% beträgt. Es gehen mithin von 100 kg Vollmilch in die Magermilch über

	beim maschinellen Verfahren	beim alten Verfahren
Wasser	75·312 kg	73·946 kg
Fett	0·208 „	0·618 „
Stickstoffsubstanz	3·336 „	3·317 „
Milchzucker	3·919 „	3·785 „
Mineralbestandteile . . .	0·625 „	0 634 „
Total	83·400 kg	82·300 kg

Das Kasein ist in der Milch nicht in gelöstem, sondern in gequollenem Zustande als Kaseinkalzium enthalten. Das Kaseinkalzium kann als solches die Eigentümlichkeit haben, das gleichzeitig in der Milch vorhandene neutrale Kalziumphosphat in Lösung oder in fein verteiltem Zustande (suspendiert) zu erhalten, oder es kann in der Milch ein eigentliches Doppelsalz von Kaseinkalzium und Kalziumphosphat vorliegen; in jedem Falle wird bei jeder Kaseinfällung das Kalziumphosphat zusammen mit dem gesamten Milchfett, dessen Emulsion also auch durch das Kaseinkalzium vermittelt wird, ausgefällt. Dies ist daher auch Ursache, daß es außerordentlich schwer fällt, Kasein frei von Fett und von phosphorsaurem Kalke herzustellen.

Nach Lindet und Amman sind nur zwei Kaseine in der Milch enthalten, welche α- und β-Kasein bezeichnet werden und einander außerordentlich ähnlich sind. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auf ihre Löslichkeit in den verschiedenen Serumbestandteilen, ihre Fällbarkeit in Karbolsäure und auf die teilweise Koagulierung bei 75° C. Der Hauptunterschied besteht darin, daß β-Kasein von einem natürlichen Lösungsmittel gelöst wird, während das α-Kasein zu 90% in kolloidalem Zustand suspendiert bleibt. Auf acht Milchproben fanden Lindet und Amman pro Liter

Gesamtkasein	5·71	bis	7·57 g	(im Mittel 6·45 g)
α-Kasein	1·38	„	6·45 g	(„ „ 3·54 g)
β-Kasein	0·75	„	4·75 g	(„ „ 2·91 g)

Duclaux behauptet, daß die Milch nur einen Eiweißstoff enthält, und zwar Kasein. Die dagegen sprechenden Erscheinungen wären ausschließlich auf das verschiedene Verhalten des Kaseins in gelöstem und gequollenem Zustand zurückzuführen.

Allgemeines über Kaseingewinnung.

Die Gewinnung des Kaseins aus der Magermilch erfolgt in der Weise, daß durch geeignete Mittel der in derselben in gequollenem Zustande vorhandene Käsestoff abgeschieden wird. Die Mittel, welche diese Abscheidung bedingen, können zweierlei Art sein. Einerseits bewirken Säuren sowie die durch einen Gärungsprozeß aus dem Milchzucker entstehende Milchsäure eine Fällung des Kaseins, also ein Gerinnen der Milch, anderseits aber vermögen auch gewisse Fermente, wie hauptsächlich das Lab, die Abscheidung des Käsestoffes herbeizuführen. In früherer Zeit war man der Ansicht, daß das erhaltene Produkt das gleiche sei, einerlei ob die Scheidung der Milch durch Säuren oder durch Lab erfolgt war. Erst eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß doch ein bedeutender Unterschied zwischen beiden Formen vorhanden ist; denn während der durch Säuren abgeschiedene Käsestoff aus reinem Käsestoff besteht, ist der vermittels Lab gefällte aus dem sogenannten Parakasein, welches ein Spaltungsprodukt des gewöhnlichen Kaseins ist, zusammengesetzt.

Der aus der Milch abgeschiedene Käsestoff wird als Bruch bezeichnet, und wird noch einer weiteren Bearbeitung unterzogen, die in der Hauptsache darauf hinausläuft, dessen Wassergehalt zu verringern. Kasein, welches für technische Zwecke verwendet werden soll, muß von der anhaftenden Molke möglichst vollständig befreit und wiederholt mit heißem oder kaltem Wasser ausgewaschen werden.

Das möglichst gut entwässerte Kasein wird dann zu etwa

erbsen- bis bohnengroßen Bröckchen zerkleinert. Es soll nicht zu lange vor dem Trocknen feucht liegen, die Trockentemperatur soll niemals 30 bis 40° übersteigen. Bei niedrigerer Wärme trocknet das Kasein nicht nur langsam, sondern es pflegt dabei zu faulen und zu schimmeln. Wird eine übermäßige Hitze angewendet, so fällt das Produkt nicht nur dunkelfarbig aus, wodurch es für viele Arbeiten nicht taugt, sondern es büßt auch sein Klebevermögen ein und wird auch schwer und unvollständig löslich.

Das Austrocknenlassen des Kasein soll so weit getrieben werden, bis es nicht mehr als 10 bis 12% Wasser enthält, die Bröckchen sollen beim Aufschlagen mit einem Holzschlegel sofort in grießliches Pulver zerfallen. Ein zu wenig ausgetrocknetes Kasein ballt sich beim Lagern zusammen, fault und schimmelt, wobei es einen ekelerregenden Käsegeruch verbreitet.

Das trockene Kasein wird weniger in Stücken oder Bröckchen als in Grieß- oder Pulverform verlangt. Um es in diese Gestalt zu bringen wird es mittels geriffelter Walzmaschinen, eventuell auch noch auf Porzellanmühlen zu einem grießigen Mehl granuliert beziehungsweise gemahlen. Es wurde auch empfohlen, vor dem Packen das Kasein leicht mit Spiritus zu benetzen, damit durch die sich entwickelten Spiritusdämpfe keine Mikroorganismen entstehen können. Anderseits pflegt man dem gemahlenen oder granulierten Kasein Zusätze von konservierenden Substanzen beizumengen.

Als Handelskasein kommt das Kasein in kleinen, den Graupen ähnlichen Körpern (granuliertes Kasein), als feinerer Grieß und endlich als mittelfeines Mehl vor. Es hat eine gelbliche bis gelblichweiße Farbe und einen mehr oder weniger aufdringlichen, gerade nicht angenehmen käseartigen Geruch.

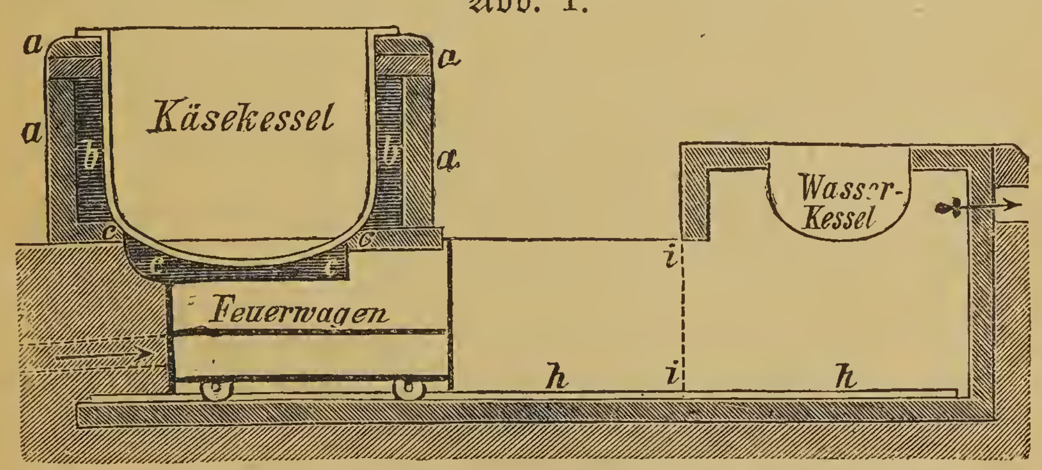
Das Kasein, namentlich das feinpulverige, kommt auch im gefälschten oder mit geringeren Kaseinsorten vermischten Zustande vor. Als Fälschungsmittel sind das Natriumsulfat, das Dextrin, das Kartoffelmehl, der Schwerspat und das Bolus, jedoch auch der Sand in Gebrauch. Die mißfarbigen, im Farbtone fehlerhaften Kaseine pflegen auch mittels gelber Teerfarbstoffe geschönt zu werden.

Wasserlösliches Kasein. Das auf die geschilderte Weise gewonnene Kasein ist unter Zuhilfenahme von Alkalien in Wasser löslich und wird als „alkalilöslich" bezeichnet. Es werden jedoch gleich „wasserlösliche" Kaseine geliefert. Es sind dazu 10 bis 12% Borax, Ammoniaksoda oder die zweifache Menge von doppeltkohlensaurem Natron nötig. Bisweilen pflegen diese Substanzen verschiedenartig zusammengemischt vorzukommen. Das Beimengen geschieht entweder in einer Mischmaschine oder Siebvorrichtung. Einheitlicher fällt das wasserlösliche Kasein aus, wenn ein feuchter Käsestoff mit dem nötigen Lösungsmittel in Wasser gelöst und dann bis zur Trockene im Vakuum eingedampft wird. („Seifensieder-Zeitung", 1916.)

Einrichtungen zur Kaseinfabrikation.

Die Mittel, durch welche die Erwärmung der Milch erreicht wird, sind zweierlei Art, und zwar bestehen dieselben in der Anwendung direkter Feuerung und in der Verwendung

Abb. 1.



Kochanlage für Kasein.

von Dampf als Heizungsmaterial; in letzterem Falle umspült er die Milch in einem doppelwandigen Gefäß.

Von den primitivsten Kochkesseln, welche über einem offenen Holzfeuer aufgehängt werden, und ähnlicher soll hier ganz abgesehen werden und nur ein eingemauerter Kessel erwähnt werden. Der Kessel ist (Abb. 1) von der Mauer a umgeben. Zwischen dieser und dem Kessel selbst befindet sich ein freier Ring, durch welchen die Flammen streichen können.

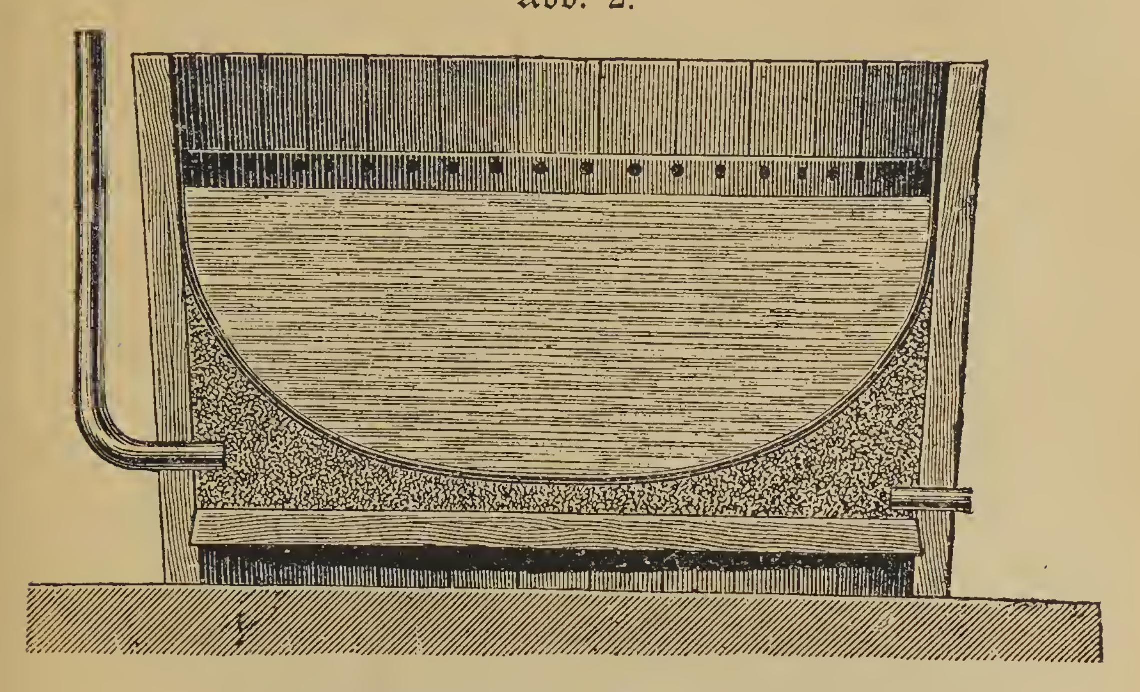
Der Maueransatz trägt den Kessel und schließt den ringförmigen Raum b ab. Die in den Ring hineinragende Mauer trägt den Kessel selbst und leitet die Flammen in das Becken c, von welchem aus sie in der Richtung der Pfeile in den Raum b und durch den Kanal f in den Kamin g gelangen. Seitlich von dem Kessel befindet sich ein zweiter Kessel, welcher zum Anwärmen des Wassers dient. Von diesem läuft bis unter den Käsekessel ein Schienenstrang h, auf welchem der Feuerwagen ruht. Er kann also nach Bedarf unter den Kessel gerollt werden oder aber, wenn er dort nicht erforderlich ist, unter den Wasserkessel geschoben, in diesem Wasser zum Sieden bringen. Im letzteren Falle wird bei 1 eine Tür, welche mit einem Zugloch versehen ist, abgeschlossen. Eine solche Anlage bietet mannigfache Vorteile, so z. B., daß durch einen Schieber die Höhe, bis zu welcher der Kessel vom Feuer umspült wird, reguliert werden kann, sowie daß in dem eingemauerten Kessel sich die Temperatur der Milch besser erhalten läßt, als in einem frei hängenden. Schließlich wird das Feuerungsmaterial eine bessere Ausnützung erfahren, indem es nicht unnütz verbrannt, sondern zur Erwärmung von Wasser verwendet wird. Außer durch Erwärmen mittels direkter Feuerung kann dieselbe auch noch mittels Dampf erfolgen, und auch heißes Wasser läßt sich zu gleichen Zwecken benützen.

Eine Käsewanne mit Dampfheizung, sogenannte dänische Form, ist in Abb. 2 ersichtlich. Dieselbe besitzt die Vorteile, daß die vom Dampf umspülte Kesselfläche sehr groß ist und somit die Wärme des Dampfes vorzüglich ausgenützt wird.

Besonders zweckmäßig sind die von A. Pfanhauser in Wien angefertigten und in Abb. 3 ersichtlichen kippbaren Duplikator-Käsekessel. Dieselben sind auch zum Konservieren, Eindampfen der Milch oder Molke und auch als Kühlbassin für Milch zu verwenden. Sie bestehen aus zwei Kupferkesseln von 2 bis 3 mm Blechstärke, welche in einem Eisengestell hängen, durch dessen hohle Achsen einerseits Dampf, anderseits kaltes Wasser zugeführt werden kann. Die Zuleitungsrohre für Dampf und Wasser sind des gleichmäßigeren

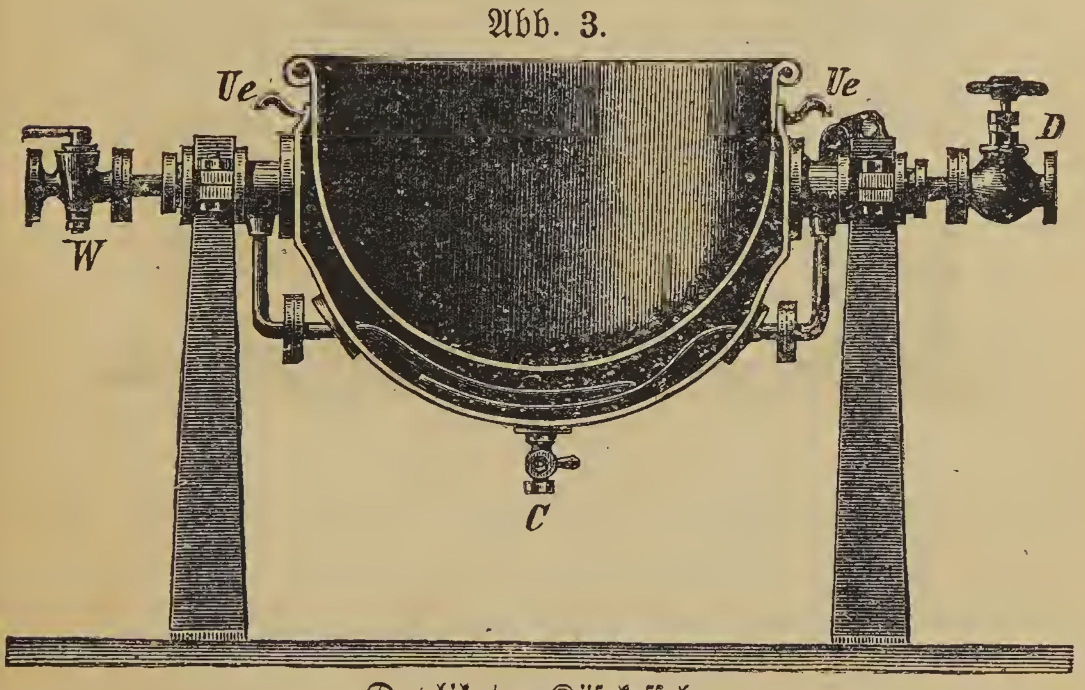
Anwärmens halber der ganzen Länge nach innerhalb des Kessels mit Löchern versehen. Es bedeutet D das Dampf-

Abb. 2.



Dampfkochanlage für Kaseindarstellung.

Abb. 3.



Duplikator-Käsekessel.

ventil, W den Wasserhahn, C den Ablaßhahn; durch das Rohr U e strömt das Kühlwasser ab.

Zur Erzeugung des erforderlichen Dampfes ist kein besonderer Dampfkessel erforderlich, nachdem man in diesem Falle durchaus nicht Dampf von höherem Drucke nötig hat. Sehr zweckmäßig ist ein sogenannter Dampfentwickler, wie solcher von Pfanhauser, Wien, ebenfalls geliefert wird (Abb. 4). Wo man eine Wasserleitung zur Verfügung hat, wird der

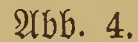
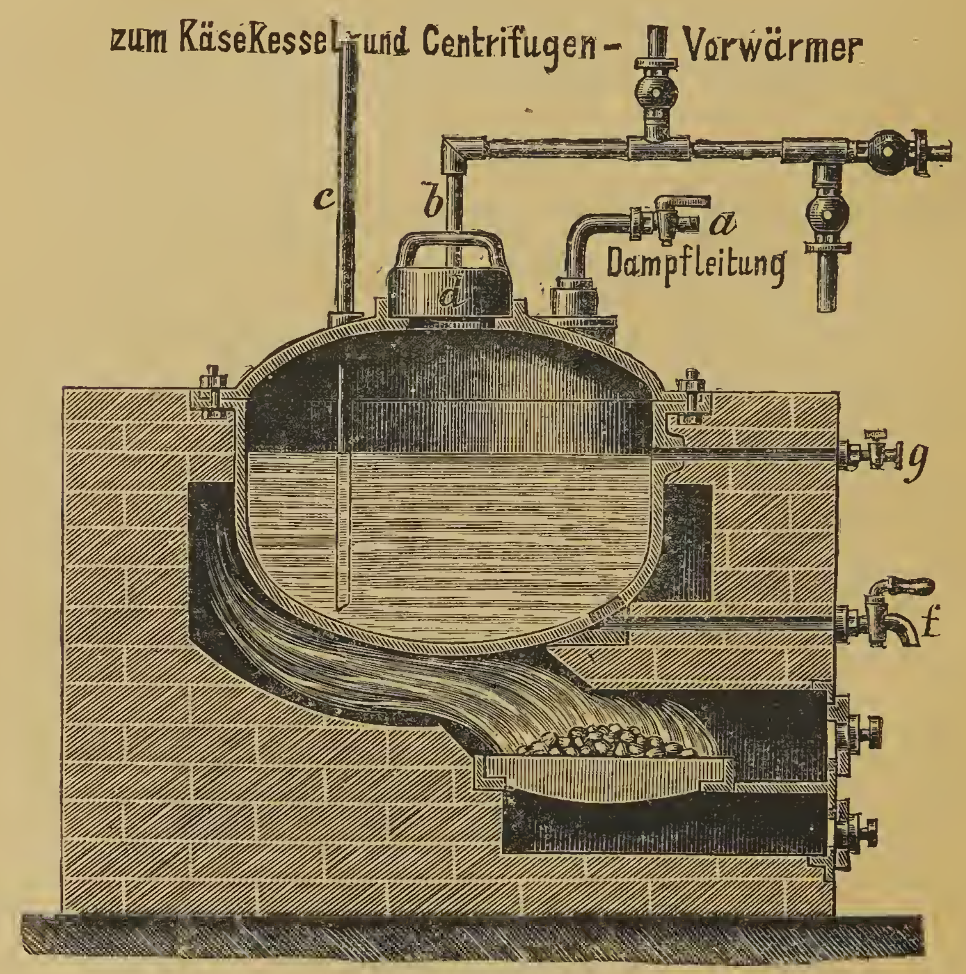


Abb. 4.



Dampfentwickler.

Kessel durch das Rohr o o gefüllt, andernfalls kann auf dasselbe ein Trichter aufgesetzt werden, durch den man das nötige Wasserquantum einfüllen kann. Durch b wird der entwickelte Dampf fortgeleitet, und es können von diesem Rohre verschiedene Abzweigungshähne nach den Verbindungsstellen hin gemacht werden, wie dieselben auch aus der Zeichnung ersichtlich sind. Das Rohr c nähert sich bis auf beiläufig 10 cm

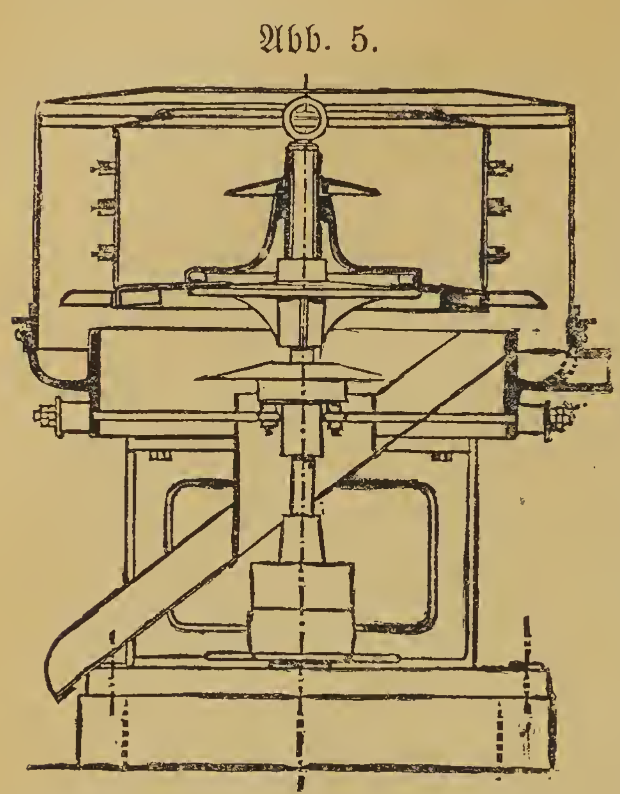
Entfernung dem Boden des Kessels und verfolgt zweierlei Zwecke. Erstens würde, falls der Druck im Innern des Kessels aus irgend einer Ursache, z. B. infolge Verstopfens der Rohrleitung, zu hoch steigt, das im Kessel befindliche Wasser durch dasselbe hinausgepreßt werden. Es kann somit eine Explosion des Kessels nicht stattfinden. Zweitens würde durch dasselbe, insofern der Kessel unachtsam bedient wird und zu wenig Wasser in demselben vorhanden ist, Dampf entweichen, ehe noch alles Wasser in Dampf verwandelt wurde. Das Entweichen des Dampfes ist dann ein Zeichen, daß eine Speisung des Kessels erforderlich ist. Das mit d bezeichnete Stück ist ein geschliffener Eisenklotz, welcher eine größere Öffnung verschließt. Durch dieselbe ist es möglich, den Kessel von dem sich darin immer ansammelnden Schlamm und Kesselstein zu reinigen. Überdies würde er auch, falls der Druck im Kessel zu hoch steigt und das Rohr c versagt, gehoben werden und so gewissermaßen als Sicherheitsventil fungieren. Der Hahn f dient dazu, um dem Kessel heißes Wasser zu entnehmen und auch, um den Kessel bei der Reinigung gründlich durchspülen zu können. Das Rohr g zeigt den höchsten zulässigen Wasserstand im Kessel an. Bei der Füllung wird der dasselbe abschließende Hahn geöffnet und so lange Wasser zuströmen gelassen, bis dasselbe bei g auszufließen beginnt.

Entwässern des Kaseins.

Zum Entwässern des Kaseins können sowohl gewöhnliche Pressen (Quarkpressen) als auch Zentrifugen verwendet werden. Die Pressen sind im wesentlichen den bekannten Obstpressen ähnlich, aus welchem Grunde eine Beschreibung überflüssig erscheint. Die Zentrifugen (Abb. 5) sind so konstruiert und eingerichtet, daß der Inhalt ganz gleichmäßig ausgeschleudert wird, und werden dieselben gewöhnlich aus Kupferblech, für besondere Zwecke jedoch aus Stahl, Schmiedeeisen, Gußeisen, Aluminium, Messing, Bronze, Nickelblech, Porzellan, ebenso auch mit einem Überzug von Hartgummi, Email ꝛc., dann auch verzinnt, verbleit, galvanisch versilbert hergestellt. Die

Zentrifugen mit Hartgummibekleidung empfehlen sich in allen solchen Fällen, wo Schleudergut und ausgeschleuderte Flüssigkeit nicht mit Metallen in Berührung kommen dürfen oder die Metalle den Säuren usw. keinen genügenden Widerstand leisten. Die mit Hartgummi bekleideten Kessel haben gegenüber den bisher für Säure ꝛc. angeordneten Kesseln mit Porzellan- oder Tonausfütterung den großen Vorteil, daß sie den Kessel infolge des sehr geringen Gewichtes der Gummibekleidung nicht übermäßig schwer machen. Diese Kessel mit Hartgummibekleidung gestatten deshalb auch die Anwendung der für die Zentrifugen höchst zulässigen Tourenzahl, während die mit Ton gefütterten Kessel infolge eigener großer Schwere nur eine minimale Tourenzahl erlauben.

Abb. 5.



Querschnitt einer Untenentleerungs-Zentrifuge, Patent C. G. Haubold jun. in Chemnitz.

Trocknen des Kaseins.

Das Kasein gelangt fast ausschließlich trocken in den Handel. Zum Trocknen kann man die verschiedensten Apparate verwenden, z. B. die für das Dörren von Gemüsen benützten Heißluftapparate, oder auch heizbare Trockenkammern, in denen auf Gerüsten übereinander Horden aufgebaut sind, deren Böden von kräftigem, aber für Feuchtigkeit durchlässigem Leinen gebildet sind. Solche Apparate, in denen die Trocknung durch heiße Luft erfolgt, erfordern viel Heizmaterial und sind, falls nicht teure mechanische Rühr- oder Wendevorrichtungen dabei angebracht werden, umständlich zu bedienen, da das Kasein während des Trockenprozesses fortwährend gewendet und dabei

zerkleinert werden sollte. Auch ist auf eine möglichst gleichmäßige Trockentemperatur zu achten, die 50° C nicht übersteigen soll. Als brauchbar hat sich zum Trocknen eine einfache und wohlfeil herstellbare Vorrichtung bewährt, die zugleich eine gute Ausnützung der Heizwärme gestattet. Man baut mit Abständen von 1 m zu ebener Erde zwei parallele Mäuerchen von zirka 30 cm Höhe, auf welche der Länge nach je ein hölzerner Balken von 15 × 15 cm Querschnitt eingemauert wird. Über die Länge dieser Balken legt man etwa 5 cm breite Asbestpappe und schraubt auf diese 3 mm starke Eisenblechplatten von 1 × 2 m Größe fest. Da, wo die Platten aneinanderstoßen (also an dem 1 m langen Ende), werden sie von Querhölzern getragen, welche die beiden Mäuerchen miteinander verbinden und auf welchen die Platten ebenso angedichtet und festgeschraubt werden. Damit hat man einen 1 m breiten und 30 cm hohen Kanal hergestellt, dessen beide Enden durch Quermäuerchen abgeschlossen werden. Durch das eine diese Quermäuerchen läßt man den Abdampf der Maschine eintreten, während er am anderen Ende durch eine im Quermäuerchen gelassene Öffnung frei in einen kleinen Kamin austreten kann. Nach diesem Ende zu muß der Kanal ein wenig Gefälle haben, damit das gebildete Kondenswasser abfließen kann. Auf die Eisenplatten dieses Kanales stellt man Trockenhorden, auf welchen man das Kasein sehr rasch trocknen kann, indem man es an dem unteren Ende zuerst aufschüttet und mittels Holzschaufeln allmählich nach den heißeren Platten am Dampfeintritt zu befördert. Der ganze Kanal wird, falls er nicht in einem geschlossenen Raume sich befindet, entsprechend breit überdacht, damit die Platten gegen Regen geschützt sind. Diese einfache und billige Anlage trocknet in ganz kurzer Zeit große Mengen von Kasein, nur muß man es vor allzu starker Erhitzung durch reichliches Umschaufeln und Zerkleinern und eventuell durch Abdrosseln des Dampfes bewahren.

Das Trocknen größerer Mengen Kaseins geschieht vermittels besonderer Apparate, von denen einige hier veranschaulicht sind. Die Trockentrommel stellt einen Zylinder dar, der von außen erwärmt wird und das in demselben be-

findliche Trockengut durch Rotation in steter Bewegung erhält. Der Zylinder kann eine mit Schaufelarmen oder ähnlichen Vorrichtungen besetzte Achse enthalten, die in dem unbeweglichen Zylinder rotiert, oder umgekehrt, die Achse kann unbeweglich sein und der Zylinder rotieren, oder beide können sich in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung drehen. Am besten bewährt sich die Trockentrommel, wenn sie im Innern keine bewegten Teile enthält, da diese durch das Trockengut, wenn solches in gröberen Stücken vorhanden ist, Hemmungen erfahren und unter Umständen zerbrechen, und ferner gelegentlich unerwünschtes Zerkleinern, ja selbst Mahlen des Trockengutes herbeiführen können. Die Rotation der Trockentrommel beziehungsweise ihrer Achse hat aber nicht allein den Zweck, das Trockengut umzurühren, d. h. dem Trockenprozeß fortdauernd neue Oberflächen zu bieten, wodurch dieser außerordentlich beschleunigt wird, sondern es auch langsam vorwärts zu bewegen, so daß der Trockenprozeß in ganz gleicher Weise, nur gefördert durch das stete Umrühren, vor sich geht wie im Trockenkanal, also kontinuierlich wird, und in jedem einzelnen Teilchen des Trockengutes sich in gleichförmiger Weise und in gleichen Stadien vollzieht. Die Vorwärtsbewegung wird auf verschiedene Art erreicht, und zwar entweder dadurch, daß eine im Innern der Trommel befindliche, mit Armen versehene Achse rotiert, welche Arme nach einer Schraubenfläche angeordnet hat, also wie eine Transportschnecke wirkt, oder dadurch, daß die Trommel geneigt ist. Letzteres kann man auch dadurch erreichen, daß man den Trommelmantel kegelförmig gestaltet, in welchem Falle die Achse aber horizontal liegen kann; die zylindrische Trommelform mit zur Horizontalen geneigten Achse ist aber wegen der leichteren und billigeren Herstellungsweise vorzuziehen. Geschieht die Fortbewegung des Trockengutes auf die letztere Art, so ist die Trommelachse mit Armen entbehrlich, und der Antrieb geschieht durch einen auf dem Trommelmantel sitzenden Zahnkranz für Schnecken- oder Kammradantrieb. Ersterer, der Schneckenantrieb, ist deswegen vorzuziehen, weil er sich leichter anordnen läßt und bei den üblichen Umdrehungszahlen der

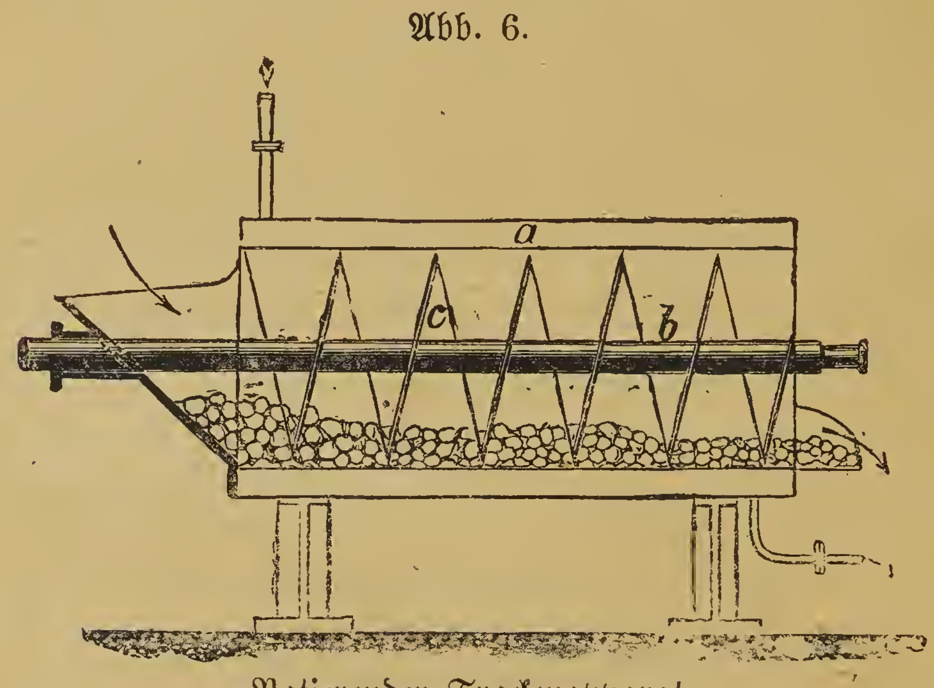
Haupttransmissionen ohne umständliche Übersetzungen die gewünschte, sehr langsame Rotation der Trommel ergibt. Bei dem an sich geringen Kraftbedarf der Trockentrommeln hat die Anwendung der Schnecke in bezug auf ihren Nutzeffekt kein Bedenken.

Im Innern dieser Trommeln müssen Schöpfvorrichtungen an dem Mantel befestigt sein, die das Trockengut mit in die Höhe nehmen und es langsam und in kleinen Mengen wieder fallen lassen, und damit jedes einzelne Teilchen oftmals der umgebenden warmen Luft aussetzen. Dabei wird das Trockengut immer senkrecht zur Trommelachse gehoben und fällt senkrecht zur Horizontalen wieder herab, beschreibt also eine Schraubenlinie, deren Ganghöhe abhängt von der Neigung der Trommelachse gegen die Horizontale. Jede Umdrehung der Trommel bedeutet für jedes in derselben befindliche Teilchen eine Vorwärtsbewegung um einen Schraubengang, und damit sind zwei Mittel gegeben, die Vorwärtsbewegung im Innern der Trommel nach Belieben zu regulieren, nämlich die Umdrehungszahl der Trommel und die Neigung gegen die Horizontale. Ist letztere gleich Null, so wird die Ganghöhe der Schraubenlinie, in welcher das Trockengut sich bewegt, auch gleich Null, und damit findet nur ein Umrühren, aber keine Vorwärtsbewegung statt; ist sie sehr klein, so findet ein langsamer, ist sie größer, ein rascherer Transport statt. Da nun das Kasein zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte aufgegeben wird, so ist es erwünscht, den Apparat verschieden arbeiten zu lassen, und geschieht dies dadurch, daß man die Trommelneigung verstellbar macht. Hiedurch wird der Durchgang des Trockengutes je nach Bedarf verlangsamt oder beschleunigt, der Trockenprozeß aber stets gleichmäßig geführt und auf der Grenze des geringsten Aufwandes gehalten.

Abb. 6 zeigt eine horizontale Trommel a mit Achse b, deren Arme c das Trockengut vorwärts bewegen; der stillstehende Trommelmantel ist doppelwandig und wird mit Dampf geheizt. Die entweichenden Wasserdämpfe entfernen sich frei durch dieselbe Öffnung, durch welche das Trockengut ausgegeben wird.

Für rationellen und insbesondere für großen Betrieb reichen aber derartige Trockenanlagen nicht aus und man muß zu Apparaten greifen, die auf Grund genauer Beobachtungen der Trockenvorgänge beruhend mit möglichst geringen Heizkosten die größte erreichbare Wasserverdampfung zu bewirken imstande sind. Zu diesen Trockenvorrichtungen sind zu rechnen die Vakuum-Trockenschränke und die Vakuum-Trockentrommeln der Firma Emil Paßburg in Berlin, NW 23. Bei Benützung der Schränke wird das aus Filterpressen kommende Kasein auf Trockenschalen ausgebreitet, auf die Heizplatten

Abb. 6.



Rotierender Trockenapparat.

des Apparates eingesetzt und unter Benützung von Heizdampf und später heißem Wasser auf den Schalen unter Vakuum ausgetrocknet, wobei die Temperatur des Kaseins 45 bis 50° C nicht übersteigt, so daß ein weißes und vollkommen trockenes Produkt in den Schränken hergestellt wird, welches dann noch vermahlen werden kann. Bei den Trockentrommeln fällt die bei Benützung der Vakuumschränke erforderliche Handarbeit fort.

Der Kaseinbrei wird infolge des in der Doppeltrommel herrschenden Vakuums fortlaufend selbsttätig eingesaugt, auf den beiden Walzen bildet sich eine dünne Schicht des Kaseins, die innerhalb weniger Sekunden bei einer Temperatur von

etwa 45 bis 50° C ausgetrocknet und von den Schabemessern abgenommen wird.

Bei den von Paßburg zuerst in die Industrie eingeführten weit bekannten Vakuum-Trockenschränken (Abb. 7) ist bereits die Trockendauer gegenüber den Lufttrocknern bedeutend abgekürzt worden, jedoch dauert der Trockenprozeß in diesen Schränken wesentlich länger, als in den nachstehend beschriebenen Trockentrommeln.

Dieses erklärt sich dadurch, daß, damit alle Teile des Gutes trocken werden, die Wärme auf alle seine Teile überführt werden muß, so daß also die Trockendauer nicht nur von der Wärmeleitungsfähigkeit, sondern auch von der Schichthöhe des zu trocknenden Materials abhängig ist.

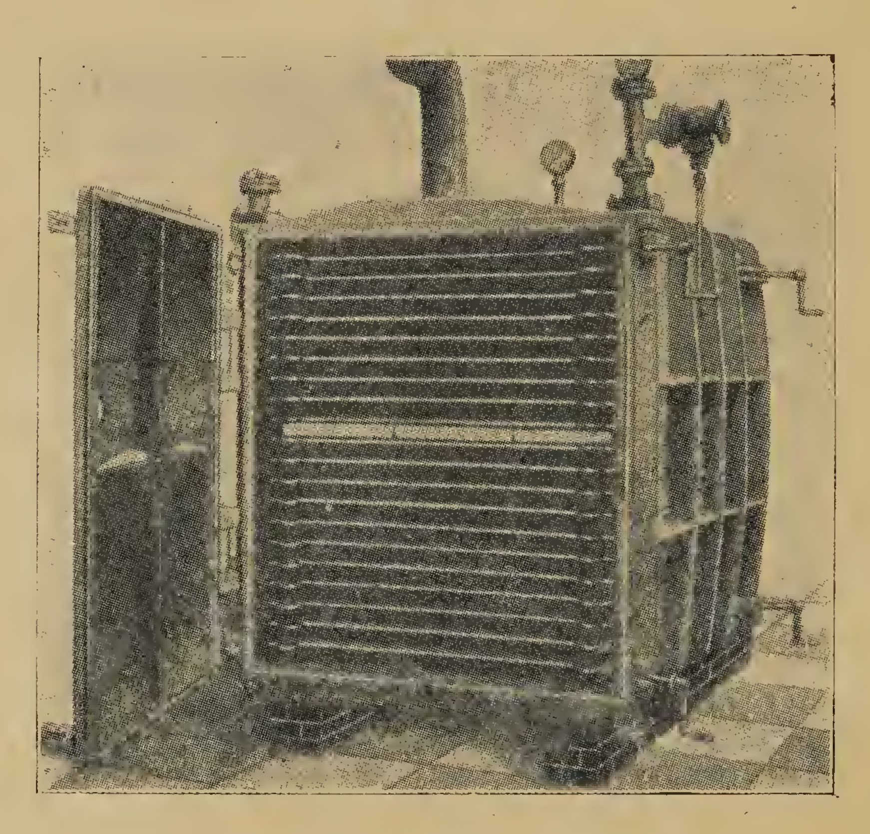
Die Wärmeleitungsfähigkeit des Trockengutes kann man nicht den Wünschen entsprechend ändern oder gestalten, weil diese für jeden Stoff eine ganz bestimmte Größe besitzt, wohl aber kann man die Schichthöhe in weiten Grenzen bestimmen. Da die übertragene Wärmemenge, die zur Verdampfung, also zur Trocknung, nutzbar wird, der Schichtstärke umgekehrt proportional ist, so wird in den Vakuum-Trockenapparaten bei einer Schichthöhe von 10 mm die Trocknung ungefähr fünfmal schneller vor sich gehen, als bei einer Schichthöhe von 50 mm; wobei allerdings Unterschiede sich geltend machen, die mit der Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz in Zusammenhang stehen. Bei den Vakuum-Trockenschränken geht man mit der Schichthöhe übrigens nicht gern zu weit herunter, um die Chargengröße nicht zu sehr zu verkleinern und die Handarbeit, die mit der periodischen Füllung und Entleerung der Trockenschränke verbunden ist, nicht zu sehr zu vergrößern.

In weiterer konsequenter Verfolgung dieser Erkenntnis wurden die nachstehend beschriebenen Vakuum-Trockentrommeln konstruiert, bei denen die Schichthöhe auf 0·2 mm und weniger vermindert ist und die Handarbeit fortfällt. Daß bei solch dünnen Schichten die Trocknung zumal unter Vakuum und bei direkter Berührung des zu trocknenden Stoffes mit der meistens auf etwa 100° C (Abdampf) erwärmten Heizfläche,

in außerordentlich kurzer Zeit erfolgt, ist leicht verständlich und sei als Beispiel nur die Leimtrocknung genannt.

Während zur Trocknung von anfänglich 20 mm starken Leimtafeln in den Lufttrockenstuben 100 Stunden und mehr notwendig sind, geschieht die Trocknung der Leimflüssigkeit auf den Vakuum-Trockentrommeln in zirka 30 Sekunden, was den außerordentlichen Einfluß der Schichthöhe und der

Abb. 7.



Vakuum-Trockenschrank geöffnet.

Vakuumtrocknung auf die Trockenzeit beweist. Die Leimtrocknung in den alten Trockenstuben dauert also $\frac{100 \times 10}{30}$ gleich 12.000mal länger als in den Vakuum-Trockentrommeln, wobei der Leim auch nur sehr niedrigen Temperaturen ausgesetzt wird. Noch schneller erfolgt beispielsweise das Trocknen von Milch in Paßburgschen Eintauch-Trockentrommeln. Es werden in zirka 8 Sekunden dieser Substanz 87% Wasser bei einer Temperatur von 40° C entzogen.

Die Schnelligkeit der Verdampfung ist abhängig:

1. von der Schichthöhe der zu trocknenden Substanz;

2. von der Art der Wärmeübermittlung, das heißt, ob diese durch direkte Berührung der zu trocknenden Stoffe mit dem durch Dampf (oder einem anderen Heizmittel) erwärmten Heizkörper (Trommeltrocknung) erfolgt, oder ob die Wärmeübermittlung durch Strahlung (Zucker- und Kabeltrocknung) beziehungsweise durch Zwischenlage besonderer Aufnahmegefäße, wie Horden oder Trockenschalen, auf welchen das Trockengut ausgebreitet wird (Trockenschränke), bewirkt wird.

Bei direkter Wärmeübermittlung und geringster Schichthöhe verläuft die Trocknung naturgemäß unter gleichen Verhältnissen am schnellsten;

3. von der Differenz zwischen der Temperatur des Heizmittels und dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit.

Je größer diese Differenz ist, um so schneller erfolgt die Verdampfung.

Wird beispielsweise angenommen, daß unter dem Druck der Atmosphäre die Temperatur der Heizfläche, welche ihre Wärme an die zu trocknende Substanz abgibt, dauernd auf 120° C erhalten wird, so ist die Differenz demnach 20° C zwischen dem Siedepunkte des Wassers (100° C) und der Temperatur der Heizfläche (120° C).

Erfolgt die Trocknung bei einer Temperatur der Heizfläche von 120° C, aber bei einer Luftverdünnung von 0·072 Atmosphären (700 mm Qu. S.), so liegt der Siedepunkt des Wassers bei 40° C und die Temperaturdifferenz ist demnach 80° C.

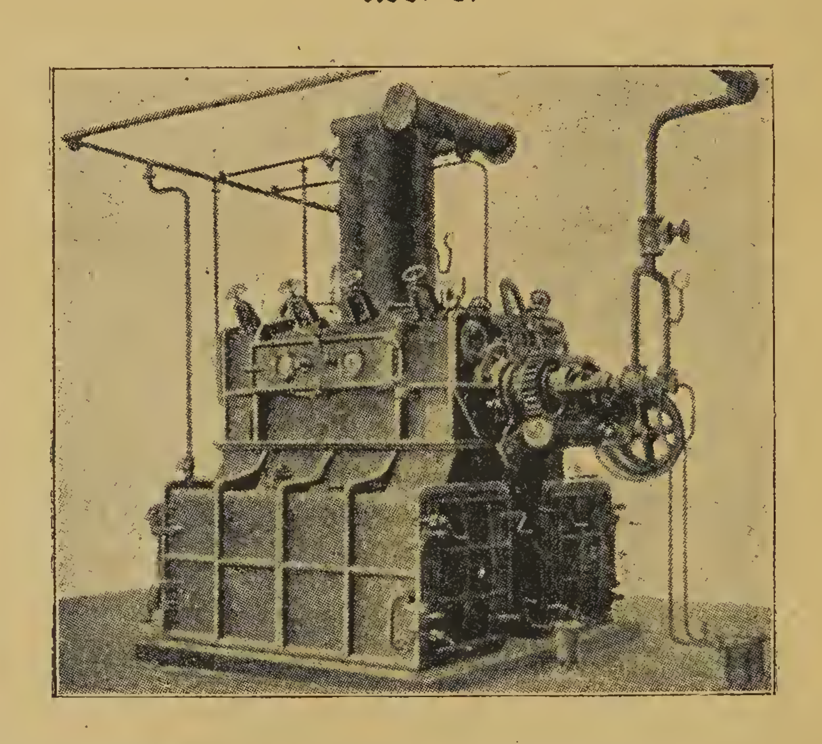
Hieraus folgt, daß unter sonst gleichen Verhältnissen die Wasserverdampfung viermal so schnell unter Vakuum verläuft, als unter der Atmosphäre, obgleich im ersteren Falle der zu trocknende Körper nur auf etwa 40° C erwärmt wird, während er unter atmosphärischem Druck auf 100° C erhitzt werden muß, um eine Verkochung des Wassers (rasche Verdampfung) herbeizuführen.

Abb. 8 zeigt eine Vakuum-Trockentrommel, wie dieselbe beispielsweise mit außerordentlich großem Erfolg zum Trocknen von Kasein, und anderen Substanzen benützt wird, welche nach ihrer Trocknung nicht in Transportschnecken und dergleichen,

sondern direkt in unterhalb der Trommeln angeordnete Aufnahmebehälter ohne Rührer fallen sollen.

Bei einer Umdrehung der Heizwalzen ist das Gut trocken und wird in Form von Brocken oder Pulver, vor den Schaugläsern sichtbar, von den an den polierten Heiztrommeln anliegenden Stahlmessern abgenommen; es fällt alsdann in auf Rädern montierte Aufnahmekästen, Fässer oder andere Be-

Abb. 8.



Vakuum-Doppeltrockentrommel mit Aufnahmebehältern zum Trocknen von flüssigen und breiigen Substanzen innerhalb weniger Sekunden bis zur Trockene bei niedriger Temperatur.

hälter, die sich in den beiden unterhalb der Trommeln angeordneten Rezipienten befinden; letztere besitzen mit Gummidichtung versehene Scharniertüren, die sich leicht öffnen und schließen lassen. Sind die Aufnahmebehälter mit Trockengut angefüllt, was man durch Schaugläser leicht beobachten kann, so wird Luft in den Apparat eingelassen, die gefüllten Wagen heraus- und an deren Stelle leere Wagen eingefahren, wonach mit der Trocknung fortgefahren wird.

Bei diesem Apparat findet eine Nachtrocknung nicht statt,

sondern das Gut fällt lufttrocken direkt von den Trockentrommeln in die Aufnahmebehälter, wobei also der Transport durch Schnecken vermieden wird, was bei besonders empfindlichem Gut, wie Eier, Milch und dergleichen, erforderlich ist, damit diese Stoffe nach ihrer Trocknung nicht zerdrückt, noch mit Eisen oder Metall in Berührung kommen.

Über andere Trockenanlagen, insbesondere kontinuierliche und Horden-Trockenanlagen, siehe Weigand, Mechanische Vorrichtungen der chemisch-technischen Betriebe. (A. Hartlebens Verlag, Wien.)

Herstellung von Kasein durch Fällung mit Lab.

Die Labgerinnung der Milch wird als physikalischer Vorgang betrachtet, der durch eine chemische Reaktion herbeigeführt wird. Man unterscheidet drei Stadien der Gerinnung. Im ersten Stadium erfolgt die chemische Reaktion, das Enzym verwandelt das Kasein in Parakasein unter Abspaltung des Molkenproteins; im zweiten Stadium wird das Parakasein durch die Kalksalze gefällt; das dritte und letzte Stadium ist gekennzeichnet durch das Zusammenballen des flockigen Gerinnsels, durch die Bildung des Bruches, der beim Dickwerden der Molken auspreßt und so einen Teil des Wassergehaltes absondert.

Das Ausfällen des Kaseins aus der möglichst entfetteten Magermilch geschieht vorteilhaft sofort nach dem Abzentrifugieren der Vollmilch. Da dieses sich jedoch in den meisten Fällen nicht bewerkstelligen läßt, weil Kaseinfabriken nicht direkt mit Meiereien verbunden sind, so muß man dafür Sorge tragen, daß die Magermilch während der Dauer des Transportes keine Veränderung erleidet. Die Entwicklung der Bakterien, welche in der Milch enthalten sind, muß somit unterbunden werden, was am bequemsten durch Abkühlung der Milch unter 12° C geschieht. Insbesondere die Milchsäurebakterien, welche bei 12° C gar nicht und bei 15° C nur sehr langsam wachsen, werden dadurch in ihrer Entwicklung gehindert. Steigt die Temperatur der Milch auf 20 bis 25° C, was im Sommer bei Unterlassung von Gegenmaßregeln leicht

erfolgen kann, so kommt sie bald zur freiwilligen Gerinnung. Die Ursache davon ist die Bildung von Äthylidenmilchsäure, bei der Zersetzung des Milchzuckers durch das Bakterium lactis acidi. Sollte die Gerinnung nicht eintreten, so wird zum wenigsten aber die Azidität der Milch in unzulässigem Grade erhöht und dadurch die Labgerinnung gehindert, weil die Bildung von freier Milchsäure die in der Milch vorhandenen schwach alkalisch reagierenden Kalk- und Alkalisalze allmählich umwandelt. Bei Zunahme der Milchsäure verschwindet dann auch die amphotere Reaktion der Milch und die saure tritt immer mehr hervor, bis schließlich das Kasein ausgefällt wird und so die Milch zur Gerinnung kommt. Die Menge der Milchsäure in freiwillig geronnener Milch von normaler Beschaffenheit beträgt etwa 0·6%, darüber hinaus geht die Säurebildung nicht, weil mit zunehmender saurer Reaktion die Milchsäuregärung schnell zum Stillstand kommt.

Über die Zahl der in der Milch überhaupt enthaltenen Bakterien werden folgende Angaben gemacht:

Probe I

1 cm³ enthält direkt nach dem Melken gezählt	9.000	Bakterien
nach 1 Stunde	32.000	„
„ 2 Stunden	36.000	„
„ 25 „	5,000.000	„

Probe II

1 cm³ enthielt nach dem Melken . .	25.000	Bakterien
bei 25° C nach 24 Stunden . . .	806,000.000	„
„ 35° C „ 24 „ . . .	812,000.000	„

Man sieht hieraus*), von welcher Wichtigkeit das Kühlhalten der Milch für die Hinderung dieses enormen Bakterienwuchses ist. Dieselbe große Bedeutung aber hat die Beachtung der größten Reinlichkeit, welche bereits durch Waschen des Euters der Kühe und durch Waschen der Hände und des Unterarms der melkenden Person einzusetzen hat. Eine Selbstverständlichkeit ist das Sauberhalten der Transport- und Auf-

*) Ing. Eugen Stich, in „Kunststoff“, 1915. Verlag Lehmann, München.

bewahrungsgefäße, sowie der Apparate und Räume, in welchen die Milch verarbeitet wird. Die Gefäßreinigung kann geschehen durch Ausdämpfen oder durch Ausspülen mit kochender Sodalösung. Die Wände und Decke der Räume sind mit frischer Kalkmilch zu bestreichen, die Fußböden werden mit Lauge abgebürstet. Zum Waschen der Hände benützt man grüne Seife oder eine Lösung vom Kreolin. Bemerkenswert ist, daß die abzentrifugierte Magermilch weniger Bakterien enthält als die Vollmilch, weil die meisten derselben im Zentrifugenschlamm zurückbleiben, der dann wegen seines Gehaltes an pathogenen Bakterien verbrannt werden muß.

Die auf Quark zu verarbeitende Magermilch hat bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1·032 bis 1·0365, im Mittel 1·0345. Sie darf höchstens 0·3% Fett enthalten. Gute Zentrifugen schleudern das Milchfett sogar bis auf 0·5% aus, in Einzelfällen betrug der Fettgehalt nur noch 0·03%. Im Mittel muß man aber doch mit einem Fettgehalt der Magermilch von 0·2% rechnen. Je geringer derselbe ist, desto leichter läßt sich später eine durchsichtige, ungetrübte plastische Masse aus dem Quark herstellen. Die Zusammensetzung der Magermilch aus dem Zentrifugenverfahren stellt sich nach Fleischmann im Mittel wie folgt:

Wasser	90·35
Fett	0·2
Gesamtprotein	4·00
Milchzucker	4·7
Mineralsalze	0·75

Der Aschengehalt der Zentrifugenmilch besteht aus folgenden Bestandteilen:

Kaliumoxyd	31·64
Natrium	10·265
Kalzium	21·913
Magnesium	3·115
Eisensesquioxyd	0·921
Phosphorsäureanhydrid	19·478
Schwefelsäure	1·00
Chlor	15 071

Kennzeichnend für die Asche ist der hohe Kalziumgehalt, welcher das Natrium um mehr als das Doppelte übersteigt; beinahe ebenso hoch ist der Gehalt an Phosphorsäure. Der Gehalt an Kalksalzen ist eine der Bedingungen zur guten Labwirkung. In hohem Grade beeinflußt dann weiter Wärme die Labgerinnung, wobei das Optimum bei 41° C liegt. Das Gerinnsel wird bei 15° C flockig und locker, bei 25 bis 45° C mehr oder weniger fest und von scharfem Bruch. Bei höheren Temperaturen ist die Struktion dann wieder loser. Die folgende Tabelle gibt Zahlen über die Wirkung des Labs bei verschiedenen Temperaturen, die graphische Kurve zeigt deutlich das Ansteigen der Wirkung bei 41° C, welche dabei gleich 100 gesetzt ist und so die Mischmenge bezeichnet.

25°—18	36°—89	44°—93
25 —44	37 —92	45 —89
30 —71	38 —94	46 —84
31 —74	39 —96	47 —78
32 —77	40 —98	48 —70
33 —80	41 —100	49 —60
34 —83	42 —98	50 —50
35 —86	43 —96	

Dr. v. Dam („Milchwirtschaftliches Zentralblatt", 1908) teilt folgende Gerinnungszeiten mit:

Bei 25° C gerinnen 25 cm³ Milch durch 1 cm³ Lab normal in 10 Minuten, durch 1 cm³ Labessenz in 10½ Minuten, bei 36° C in 5½ beziehungsweise 5¾ Minuten.

v. Dam zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß die Labgerinnung abhängig von der Azidität sei, und zwar von der potentiellen, durch Titration zu bestimmenden und der absoluten, die gegeben ist, durch den Gehalt an Wasserstoffionen und elektrisch zu messen sei. Die ermittelten Werte schwanken in weiten Grenzen, unter ihrer Berücksichtigung zeigt sich die Abhängigkeit der Koagulationsdauer von der Konzentration der Wasserstoffionen. Lösliche Kalksalze haben keinen Einfluß auf die Labgerinnung, sondern nur kolloidale, an das Kasein gebundene Kalke.

Da die Azidität der Milch von Einfluß auf die Lab-

gerinnung ist, muß man dieselbe fortlaufend und vor dem Zusatz des Labs bestimmen. Eine oberflächliche Prüfung geschieht durch Schütteln der Milch mit dem gleichen Quantum Alkohol, erfolgt hiebei eine Gerinnung, so hat die Milch wenigstens über 8 Aziditätsgrade (nach Soxhlet-Henschel). Man hat es jederzeit in der Hand, eine bestimmte Azidität herzustellen, und zwar durch Zusatz von 1/4 Normalnatronlauge oder von 1/4 Normalsalzsäure. Wird Phenolphtalein gerade gerötet, so bringt Lab die Milch nicht mehr zum Gerinnen.

Durch seine Untersuchungen kam Fleischmann zu folgenden Ergebnissen, die er als Gesetze für die Labwirkung auf Milch zusammenfaßte.

1. Die Gerinnungszeit bei gleicher Wärme und gleicher Stärke und Menge des Enzyms ist direkt proportional der Milchmenge.

2. Die Gerinnungszeit und die Labmenge sind unter gleichen Verhältnissen umgekehrt proportional.

3. Die Labstärke ist bei gleicher Temperatur und gleicher Zeit der Milchmenge direkt proportional.

Aus 3. ergibt sich ein Verfahren zur Feststellung der Labstärke, die im praktischen Betriebe von Zeit zu Zeit vorgenommen werden muß. Setzt man zuviel Lab zu, so hat das an und für sich keine nachteiligen Folgen, so wird dadurch nur die Gerinnungszeit abgekürzt. Man rechnet im allgemeinen für 2000 l Milch in einem Bottich in einer Gerinnungszeit von 20 bis 25 Minuten. Ist das Lab sehr geschwächt, so verlängert sich diese Zeit erheblich, wenn man es unter Unkenntnis der Schwächung, in der gewöhnlichen, normalen Menge zusetzt, was natürlich für die Einhaltung eines geordneten Betriebes nachteilig ist und außerdem zu Verlusten an Ausbeute von Kasein führen kann. Zur Feststellung der Labstärke verfährt man nach Fleischmann wie folgt:

5 cm³ Labessenz oder die wässerige Lösung von 5 g Labpulver werden mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ gebracht. Nach gründlicher Mischung nimmt man davon mittels einer Pipette 10 cm³ ab (— 0·5 cm³ oder 0·5 g Labpräparat) und setzt sie zu 500 cm³ Milch von der Azidität 7·0 bei einer

Temperatur von genau 35° C. Die Lablösung preßt man zur guten Verteilung mit Gewalt in die Milch und schüttelt dann noch kräftig. Es kommt jetzt 1 Teil Lab auf 1000 Teile Milch. Die Zeit vom Einblasen bis zum Eintreten der Gerinnung, gekennzeichnet durch Flockenbildung hinter dem rührenden Thermometer, ist genau festzustellen. Beträgt sie beispielsweise 5·55, so würde sich die Milchmenge x, die bei derselben Temperatur, durch dieselbe Labmenge zuerst in 40 Minuten zur Gerinnung gebracht wird, aus 5·55 zu 40 = 1000 : x und daraus x = 7207 ergeben. Das geprüfte Labpräparat hat also die Stärke von zirka 7200. In der Praxis rechnet man im Interesse der Ausnutzung der Apparate jedoch meistens mit einer kürzeren Gerinnungszeit und erhöht deshalb die Labmenge. Wie weit man dabei gehen will, hängt von den jeweiligen Umständen ab. Man kann aber für die Größe der Anlage, für die Anzahl der Bottiche der Sicherheit halber die Zeit von 40 Minuten annehmen, so daß man es später leicht in der Hand hat, das Quantum der zu verarbeitenden Milch zu vergrößern, ohne dafür neue Bottiche aufstellen zu müssen.

Zur Herstellung eines besonders für die Galalithherstellung geeigneten Kaseins wird nach Ingenieur E. Stich („Kunststoffe", 1915) folgendes Verfahren angewendet.

Zur Kaseinbereitung werden doppelwandige, am besten mit Weißblech ausgeschlagene Bottiche verwendet. Ein Inhalt von 2000 l ist wegen der bequemen Handhabung nicht zu überschreiten. Die Heizung findet durch Abdampf oder durch Warmwasser statt. Die Milch muß beim Erwärmen ständig gerührt werden, was durch den Holzstab, den zur Temperaturmessung verwendeten Thermometer, geschehen kann und wobei sich die Temperaturerhöhung dauernd beobachten läßt. Durch die Erfahrung kennt man bald den Zeitpunkt zur Abstellung der Heizung, die etwas vor der Erreichung der Labungstemperatur geschehen muß, weil der Bottich immer ein wenig nachwärmt. Hat die Milch die richtige Temperatur erreicht, so setzt man das Lab zu, es steht aber nichts im Wege, dieses auch vorher zu tun, nur erspart man sich die Zeitkontrolle.

Nach dem Labzusatz verändert sich allmählich der Zustand der Milch. Zuerst zeigen sich einige Fasern und Flocken hinter dem rührenden Thermometer. Kurz nach dieser Erscheinung kann man mit dem Rühren aufhören und die Milch sich selbst überlassen. Dann vermehrt sich die Flockenbildung und bald sondert sich die grünlich schimmernde Molke ab. Dieselbe wird im Verlauf des Prozesses immer klarer, die Flocken dagegen ballen sich zu einem festen Bruch, dem Quark, zusammen. Hat derselbe den genügenden Grad von Festigkeit durch das ihm eigentümliche Auspressen des Wassers erreicht, so läßt man die Molken ab. Dazu ist der Boden des Bottichs nach einem Ende zu etwas abfallend und außerdem in der Mitte muldenförmig vertieft. Die Auslauföffnung wird mit einem Sieb verschlossen.

Die Beschaffenheit des gebildeten Quarks ist abhängig von der Stärke und Menge des Labs und von der Gerinnungswärme. Es sind also diese Punkte neben der Azidität und der Labmenge genau zu beachten. Beispielsweise hat man im Winter oder bei einem geringeren Aziditätsgrade der Milch wie 7·0 die normale Gerinnungswärme, die man sonst festhalten muß, um ein weniges, um einen Grad oder einen Bruchteil desselben zu erhöhen.

Der entstandene Bruch oder Quark besteht aus Parakasein, dem Spaltungsprodukt des Labs mit Kasein. Nach Green-Windisch, der das Spaltungsprodukt mit Tyreïn bezeichnet, enthält dieses noch ein Nebenprodukt mit den Eigenschaften der löslichen Eiweißstoffe. Dadurch, daß es durch Kochen nicht koagulierbar ist, unterscheidet es sich von dem Serum oder Laktalbumin der Milch. Die Bildung des Nebenproduktes bei der Labgewinnung zeige, daß dieses ein Umwandlungsprodukt des Kaseins ist; das Gerinnen der Milch sei also nicht zu verwechseln mit dem Ausfällen des Kaseins durch Säure. Diese Fällung kann wieder gelöst werden und hat dann die früheren Eigenschaften unverändert, während das Gerinnungsprodukt zersetztes Kasein ist und aus dem unlöslichen Tyreïn und dem Nebenprodukt, dem löslichen Eiweißstoff besteht. Der Quark unterscheidet sich vom Kasein durch

seinen relativ hohen Gehalt an phosphorsaurem Kalk, woher auch der Unterschied im Aschengehalt zwischen Lab und Säurekasein resultiert. Entfernt man den phosphorsauren Kalk und bringt den Quark unverdünnt in Alkali zur Lösung, so ist er aus dieser nicht wieder durch Lab ausfällbar.

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Kasein ist folgendes:

Die Magermilch, welche in möglichst frischem Zustande verarbeitet werden muß, wird auf 35° C angewärmt, sodann per 100 l, mit 25 cm³ Hansen-Labextrakt oder 1·5 g Labpulver gelabt und der Gerinnung überlassen, welche in 20 bis 25 Minuten eintritt.

Die Käsemasse wird dann mittels Käseharfe auf kleine Würfel zerschnitten, welche man durch 3 bis 5 Minuten zu Boden sinken läßt. Hierauf beginnt man mit der Zerkleinerung des Bruches mittels Käseharfe, welche anfangs vorsichtiger, später schneller erfolgt, so lange bis der Bruch die Größe eines Reiskornes erreicht, worauf man sofort mit der Nachwärmung des Bruches unter fleißigem Rühren beginnt und bis zur Erreichung von 65° C fortsetzt.

Sodann läßt man den Bruch absetzen und schöpft dann die Molke über ein Käsetuch ab, worauf der Bruch durch Zugabe von zirka 80 bis 100 Teile kaltes Wasser abgekühlt und aus dem Kessel gehoben wird. Gleich darauf wird der Bruch gepreßt, und zwar so lange, bis der Wassergehalt desselben maximal 58% beträgt.

Nach dem Pressen wird das feuchte Kasein zuerst auf gewöhnlicher Quarkmühle vermahlen, worauf es dann in schwacher Schicht (etwa 2 cm hoch) auf Leinwandhorden ausgebreitet wird. Daselbst wird das Kasein unter öfterem Wenden bei einer Temperatur von 50 bis 60° C getrocknet, was gewöhnlich in 7 bis 10 Stunden vollendet ist.

Lab ist eine Substanz, welche ein Eiweißverdauungsferment enthält und vermittels deren man bekanntlich imstande ist, Milch bei Wärmegraden unter 62·5° C, am besten bei einer zwischen 31 und 50° C liegenden Wärme, bei neutraler oder nur äußerst schwach saurer Reaktion rasch zum vollständigen

Gerinnen zu bringen. Diese Fermente befinden sich besonders reichlich in dem Magen der jungen, noch ausschließlich auf Milch angewiesenen Säugetiere, und zwar als Sekrete der in der Magenschleimhaut eingebetteten Labdrüsen. Sie kommen aber auch im Pflanzenreiche vor und wurden bis jetzt gefunden im Safte der Früchte des Melonenbaumes, im Milchsafte des Feigenbaumes, in den Blüten verschiedener zum Typus der Cynareen gehörigen Kompositen, wie der Artischocke und der Eberwurz. Pflanzenlab, aus den Blüten der Cynareen hergestellt, findet nur noch in äußerst beschränktem Mäße Anwendung, und zwar in einigen Gegenden Italiens, in denen die Milchwirtschaft noch auf niederster Stufe steht.

Die früher allgemein herrschende Ansicht, es wirke Lab nicht unmittelbar auf den Käsestoff der Milch, sondern durch Vermittlung der aus Milchzucker gebildeten Milchsäure, und es sei daher die Labgerinnung mit der Milchsäuregerinnung dem Wesen nach identisch, ist nicht mehr haltbar. Es kann jetzt als feststehend betrachtet werden, daß der Käsestoff als Kalziumphosphatverbindung in der Milch enthalten ist, und daß das Labferment diese Verbindung zerlegt: in eine der Menge nach weitaus vorwiegend unlösliche, als Käse sich abscheidende und in eine nur in kleiner Menge auftretende, in den Molken gelöst bleibende Kalziumphosphatverbindung des Käsestoffes. Das Labferment ist höchstwahrscheinlich kein organisiertes Ferment, sondern ein zu den löslichen oder chemischen Fermenten gehörendes. Die Meinung, es würde die Labwirkung durch Bakterien hervorgebracht, ist eine irrige.

Die Wirkung des gelösten Labfermentes ist in erster Linie abhängig von der Reaktion, bei welcher sie stattfindet. Saure Reaktion begünstigt innerhalb der äußerst engen, in Betracht kommenden Reaktionsgrenzen die Wirkung und schon bei ganz schwach alkalischer Reaktion tritt Käsung gar nicht ein. Ferner ist sie bedingt durch die der Milch eigentümlichen Aschensalze und wird durch die Gegenwart fremder, der Milch zugesetzter Salze stets alteriert oder gar aufgehoben. Einen tief eingreifenden Einfluß auf die Labwirkung äußert die Temperatur. Die für die Zwecke der Käsestoffgewinnung am besten passende

Konsistenz nimmt das Labgerinnsel der Milch bei einer Wärme von 31 bis 50° C an. Bei 18° C nach unten und bei 62·5° C nach oben liefert das Labferment kein zusammenhängendes Milchgerinnsel mehr, sondern nur noch eine breiige Masse. Mit steigender Wärme innerhalb der angegebenen Grenzen wächst die Stärke der Labwirkung, erreicht bei 51 bis 52° C ihr Maximum und geht bei weiter zunehmender Wärme wieder zurück. Endlich ist die Labwirkung abhängig von der Menge des vorhandenen Labfermentes und von der besonderen Beschaffenheit der Milch. Je mehr Ferment vorhanden ist, um so stärker tritt unter sonst gleichen Umständen die Labwirkung auf. Zur Erzielung eines bestimmten Gerinnungseffektes bedarf es bei sehr gehaltreicher Milch unter sonst gleichen Umständen einer etwas größeren Menge von Labferment, als bei Milch, welche arm an Trockensubstanz ist und eine Verdünnung der Milch mit Wasser verzögert die Labwirkung in einem Grade, welcher im allgemeinen proportional dem Wasserzusatz ist. Lablösungen werden unwirksam, wenn man sie einer Wärme von 87 bis 92° C oder höherer Temperatur aussetzt und es wird ferner ihre Wirkung durch den Einfluß des Sonnen- und zerstreuten Tageslichtes vermindert.

Zur Herstellung von Lab zum Zwecke der Fabrikation von Labkasein verwendet man hauptsächlich Magen von Saugkälbern, hie und da auch Lämmer- oder Ziegenmagen. In früheren Zeiten bereitete man sich das nötige Lab in den Käsereien in kleinen Portionen von Tag zu Tag, oder auf kürzere Zeit im voraus selbst. Meistens benützte man Labextrakte und bereitete diese durch Digerieren von Magen bei einer zwischen Blut- und Zimmerwärme liegenden Temperatur mit reinem Wasser oder mit Wasser, welches man mit sauren Molken, Zitronensäure oder Weinessig ansäuerte. Für längeren Gebrauch stellte man sich ab und zu aus zerhacktem, mit Salz, Pfeffer und Milch (Buttermilch) präparierten Magen faustgroße, nachträglich schwach angeräucherte Kugeln dar, von denen man täglich passend große Portionen extrahierte und verwendete. Diese Art der Labbereitung war für die Praxis mit vielen Mißlichkeiten und

Unsicherheiten verbunden, und es muß daher als ein großer Fortschritt bezeichnet werden, daß seit dem Jahre 1872 das zum Gebrauche in den Käsereien fertige Lab, zum größten Teil in Form von Extrakten, zum Teil auch in Pulverform nach rationellen Methoden in Fabriken im großen hergestellt wird und ein Handelsartikel geworden ist.

Die meisten und besten der gegenwärtig in den Handel kommenden Labextrakte werden vermittels einer Kochsalzlösung und unter Zusatz von Borsäure oder Alkohol im wesentlichen nach den von Soxhlet gegebenen Vorschriften wie folgt bereitet.

Man entleert die frischen Kälbermagen, bläst sie auf, trocknet sie rasch an der Luft und bewahrt sie mindestens drei Monate lang auf. Nachdem man den faltenlosen Teil entfernt hat, schneidet man sie in ungefähr 1 cm² große Stücke, nimmt auf je 100 g Magen 1 l Wasser, 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure, läßt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fünf Tage lang stehen und schüttelt öfters um. Hierauf setzt man auf je 1 l des verwendeten Wassers noch 50 g Kochsalz zu und filtriert. Von 1 l Wasser bekommt man etwa 800 cm³ Filtrat, welches man durch Zusatz von 200 cm³ mit Borsäure gesättigter 10%iger Kochsalzlösung auf 1 l ergänzt. Solches Labextrakt wirkt wie 1 : 10.000, und zwar nach zweimonatlichem Liegen. Statt Borsäure kann man auch Alkohol verwenden, gewinnt dann aber eine etwas weniger haltbare Flüssigkeit. Die auf diese Weise frisch hergestellte Labflüssigkeit verliert während der ersten zwei Monate etwa 30% an Stärke, erhält sich aber von da ab acht Monate und darüber fast ganz konstant in ihrer Wirksamkeit. Hieraus ergibt sich, daß man Labextrakte erst nachdem sie zwei Monate alt geworden sind, in Gebrauch nehmen soll.

Die Stärke einer Labflüssigkeit drückt man dadurch aus, daß man angibt, wie viele Teile frischer normaler, amphoter reagierender Milch durch einen Raumteil Labflüssigkeit bei 43·5° C Wärme in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Die Prüfung von Labflüssigkeiten auf ihre Stärke nimmt man nach folgender Methode vor: Man gibt zu 5 cm³ der zu prüfenden

Labflüssigkeit 95 cm³ destilliertes Wasser. Nachdem gründlichst durchgemischt wurde, werden von dieser Mischung 10 cm³, entsprechend 0·5 cm³ der ursprünglichen Labflüssigkeit, zu 500 cm³ ganz frischer, genau auf 43·5° C erwärmter Milch unter genauer Notierung der Zeit hinzugefügt. Wie man nun sieht, entspricht diese Mischung einer solchen von 1 Teil Labflüssigkeit auf 1000 Teile Milch. Hierauf bewegt man das in der Milch befindliche Thermometer sacht hin und her und notiert die Zeit, welche verstreicht, bis die Milch dick wurde. Hätte man beispielsweise die Gerinnungsdauer zu 3·55 Minuten ermittelt, so würde sich die Milchmenge H, welche bei derselben Temperatur durch die gleiche Labmenge erst in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht würde, wie folgt ergeben: 3·55 : 44 = 1000 : H und H = 11.268. Die geprüfte Labsorte hätte also die Stärke von 1 : 11.268.

Gute Labsorten müssen folgenden Anforderungen genügen:

1. Vor allem müssen sich dieselben in durchaus appetitlicher Form zeigen, als klare oder doch fast ganz klare, farblose oder mehr oder weniger gelblich gefärbte Flüssigkeiten ohne üblen oder stark gewürzhaften Geruch.

2. Sie müssen haltbar sein und dürfen, in gut verschlossenen Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt, nicht faulen, an der Oberfläche Schimmelbildung nicht auftreten lassen, nicht trüb werden, einen Bodensatz nicht bilden und in ihrer Wirksamkeit nicht viel, innerhalb von Jahresfrist nicht mehr als höchstens um 25% zurückgehen.

3. Unter dem Mikroskop betrachtet, dürfen sie Bakterien nicht in zu reichlicher Menge zeigen und Sporen von gewöhnlichen Pilzen, namentlich Hefepilzen, nicht erkennen lassen.

4. Sie müssen auch nach mehrmonatlicher Aufbewahrung mindestens noch wie 1 : 6000 wirken, das heißt es muß bei 43·5° C Wärme, 1 Teil Labflüssigkeit 6000 Teile frischer normaler Milch in 40 Minuten in ein schön geschlossenes, durchaus gleichmäßiges Gerinnsel verwandeln. Das Verhältnis von 1 : 6000 hat den Ausgangspunkt für die Beurteilung zu bilden. Ist das Verhältnis kleiner als 1 : 6000, so ist die

betreffende Labsorte als „schwach" zu bezeichnen, ist es dagegen größer, so ist sie besonders „stark".

Neben den Labextrakten kommt im Handel auch pulverförmiges Lab vor, welches der Hauptsache nach aus getrockneter, wahrscheinlich auch entfetteter und fein geriebener Schleimhaut von Kälbermagen besteht. Die Labpulver, welche in der Praxis aus verschiedenen Gründen nur eine beschränkte Verwendung finden, besitzen nicht selten eine außerordentliche Stärke.

Zum Zwecke der Untersuchung und Prüfung von Labextrakt und Labpulver genügt es, die Stärke der Wirkung auf frische normale Kuhmilch in der angegebenen Weise festzustellen, beziehungsweise zu konstatieren, ob die Präparate unverdorben sind und wenn es sich um Extrakte handelt, zu sehen, ob sie den oben angegebenen, an gute Labflüssigkeiten zu stellenden Anforderungen vollkommen genügen.

Die Handelsbezeichnungen für Käselab sind „Normalstärke", „150%" und „300%". Es kommen aber auch Bezeichnungen wie „10.000" und „15.000" vor.

Neben dem flüssigen Käselab wird nun auch ein Pulver oder Tabletten verlangt.

Man benötigt bei Verwendung von „Normalstarkem flüssigen Käselab" auf 500 l Milch, die auf 35° C (28° R) angewärmt sind, um ein Gerinnen zu veranlassen, in:

45 Minuten	45 g	flüssiges Käselab	150%
40 "	50 g	" "	150%
35 "	57 1/2 g	" "	150%
30 "	67 1/2 g	" "	150%
25 "	90 g	" "	150%

Auf 500 l Milch, die auf 31° C (25° R) angewärmt sind, in:

45 Minuten	55 g	flüssiges Käselab	150%
40 "	62 1/2 g	" "	150%
35 "	72 1/2 g	" "	150%
30 "	85 g	" "	150%
25 "	100 g	" "	150%

Auf 500 l Milch, die auf 27 1/2° C (22° R) angewärmt, sind in:

45	Minuten	70 g	flüssiges	Käselab	150%
40	„	80 g	„	„	150%
35	„	92½ g	„	„	150%
30	„	107½ g	„	„	150%
25	„	125 g	„	„	150%

Herstellung von Kasein durch Fällung mit Säuren.

Fällung mit Milchsäure.

Die einfachste Art der Kaseinbereitung ist jene, bei welcher das Kasein durch natürliche Abscheidung aus sauer gewordener Magermilch erfolgt. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: Man entrahmt die Milch zunächst in der Zentrifuge (Separator) bis auf einen Fettgehalt von höchstens ein Zehntel Prozent.

Hierauf bringt man die erhaltene Magermilch zur Dicklegung in den Käsekessel und erwärmt dieselbe auf zirka 30° C, indem man gleichzeitig eine kleine Menge saurer Molke zusetzt.

Sobald die Milch geronnen ist, was man leicht feststellen kann, indem sich bei Erschütterung derselben Molke abscheidet, wird die Milch unter langsamem Umrühren auf zirka 35 bis 40° C weiter erwärmt.

Der Käsestoff beginnt dann klumpig zu werden und überläßt man nunmehr den Inhalt des Kessels kurze Zeit der Ruhe.

Während dieser Zeit sammelt sich die Käsemasse, worauf man die Molke, die sich als Flüssigkeit abscheidet, durch einen Heber o. dgl. Vorrichtung abzieht.

Die Käsemasse, auch Quark genannt, schöpft man, nachdem man sie durch Zugabe von Wasser abgekühlt hat, ab.

Der Quark wird hierauf sofort abgepreßt. Das Auspressen soll schnell und so weit als möglich erfolgen, denn je geringer der Feuchtigkeitsgehalt des Käsestoffes ist, um so rascher erfolgt die Trocknung und außerdem ist ein durch Molke verunreinigtes Kasein für manche Zwecke ungeeignet.

Der gutabgepreßte Quark wird hierauf in einer Käsemühle vermahlen, wozu sich Walzenmühlen, die den Quark zu Teig zerdrücken, am besten eignen.

Nachdem die Preßkuchen entsprechend zerkleinert wurden, werden sie zuerst mit lauwarmem, dann mit kaltem Wasser 2 bis 3 mal aufgeschwemmt, bis das Waschwasser rein abfließt und dasjenige vom Säurekasein neutral reagiert. Nachdem der Käsestoff durch Abpressen oder Ausschleudern möglichst gut vom Waschwasser befreit ist, wird er getrocknet.

Die Trocknung geschieht durch Ausbreiten des Quarkes auf Leinwandhorden im Trockenschrank, wobei häufiges Wenden des Trockengutes erforderlich ist.

Aus 100 l Magermilch gewinnt man 9 bis 10 kg feuchtes Kasein, aus welchem nach erfolgter Trocknung zirka 4 kg trockenes Kasein resultieren.

Das Vermahlen des trockenen Kaseins erfolgt auf Mahlgängen mit Steinen, Walzenmühlen oder anderen modernen Mahl- und Zerkleinerungsvorrichtungen.

Das nach vorstehendem Verfahren gewonnene Kasein wird im Handel als ein „Eigensäure“ gefälltes bezeichnet.

Fällung mit Salzsäure.

Man läßt die Milch an einem kühlen Orte stehen und nimmt den Rahm aufs sorgfältigste ab, was so lange wiederholt werden muß, als sich überhaupt noch Rahm bildet. Diese möglichst abgerahmte Milch wird in die Wärme gebracht, damit sie gerinnt. Um sich zu überzeugen, daß durch die entstandene Milchsäure alles Kasein ausgefällt wurde, versetzt man einen Teil der von dem Kasein getrennten Flüssigkeit mit etwas Salzsäure; entsteht ein Niederschlag, so ist Kasein noch in Lösung, und man kann, ohne das weitere Gerinnen abzuwarten, die abgerahmte Milch sofort durch Zusatz von 1% Salzsäure zum Gerinnen bringen. Nach dem Gerinnen wird der Käsestoff abgepreßt und mit Regenwasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Spur von Säure mehr zeigt. Um die letzten Anteile von Fett zu entfernen, kocht man den ausgewässerten Käsestoff mit Wasser aus, breitet ihn auf Koliertücher und verwendet ihn dann.

Soll das Kasein trocken sein, so wird es gut ausgepreßt, zuerst bei mäßiger, dann bei zunehmender Wärme, eventuell

unter Evakuierung, getrocknet, wobei man es entweder in Form eines feinen Grießes oder in zusammengeschrumpfter, hornartiger Masse erhalten kann. In beiden Formen hält es sich unbegrenzt lange, ist jedoch dem Angriff der Insekten, insbesondere der Maden, ausgesetzt.

Nach einem anderen Verfahren wird die Magermilch auf etwa 55° C erhitzt. Hierauf bringt man die Milch, per 1000 l durch Zusatz von 3 l roher Salzsäure, welche mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser verdünnt wurde, zum Gerinnen, läßt die Molke abfließen und schöpft das Gerinnsel heraus, um es durch Ausbreiten auf einem schrägen Tische erkalten zu lassen. Sodann überbraust man die Masse mit kaltem Wasser, um sie auszuwaschen, oder verreibt sie in einem mit Wasser gefüllten Kübel, läßt sie sich zu Boden setzen und gießt das überstehende Wasser ab. Jetzt wird durch Pressen noch weitere Flüssigkeit beseitigt, indem man die Masse entweder in Säcke füllt und diese beschwert, oder sie in irgend einer Presse unter mäßigem Drucke auspreßt. Das immer noch feuchte Kasein wird nun in einer Quarkmühle zerkleinert und ist als „feuchtes“ Kasein versandfähig.

Nach Karl Ruprecht wird zur Herstellung von technischem Kasein folgendes Verfahren angewendet:

Man bringt zunächst abgerahmte Milch in einen Bottich, der mit einem Rührwerk versehen ist, welches aus einer lotrechten Welle und mehreren horizontalen Flügeln besteht. Hierauf setzt man dasselbe in Gang, so daß die ganze Flüssigkeit in lebhaft drehende Bewegung gerät, und tröpfelt verdünnte Salzsäure in die Flüssigkeit. Die Ausscheidung des Kaseins beginnt sofort in Form von zarten, weißen Flocken, und soll man nur so viel Säure hinzufügen, als überhaupt absolut zur Abscheidung des Kaseins erforderlich ist. Während man fortwährend umrührt, nimmt man eine Probe der Flüssigkeit, filtriert sie und versetzt das klare Filtrat mit der Säure. Bleibt die Flüssigkeit klar, so ist dies der Beweis dafür, daß alles Kasein ausgefällt ist.

Die Flüssigkeit wird sodann der Ruhe überlassen, bis sich das Kasein vollständig zu Boden gesetzt hat. Man senkt

sodann einen Kautschukschlauch, welcher unten einen Glastrichter trägt, dessen Mündung mit feiner Müllgaze bespannt ist, vorsichtig bis auf das Kasein herab und läßt durch Heberwirkung des Schlauches die klare Flüssigkeit aus dem Bottich abfließen; das Sieb aus Müllgaze verhindert, daß Kaseinteilchen mitgerissen werden. Die von dem Kasein abgezogene Flüssigkeit enthält noch Albuminat, Salze und die Gesamtmenge des in der Milch enthaltenen Milchzuckers und kann auf letzteren verarbeitet werden.

Das in dem Gefäß lagernde Kasein wird unter fortwährendem Gange des Rührwerkes in Wasser aufgeschlämmt, absitzen gelassen, das Wasser abgezogen und dieses Waschen zwei- bis dreimal wiederholt. Das so genügend gereinigte Kasein wird in starke Preßtücher geschlagen und zwischen Holzplatten in eine Spindelpresse gebracht. Man steigert den Druck der letzteren allmählich und so lange, als noch Flüssigkeit abtropft, und nimmt dann die ziemlich festen Kaseinkuchen aus den Tüchern. Da sie noch immer sehr viel Wasser enthalten, zerbröckelt man sie zu kleinen Stücken, welche auf Tüchern, die über Rahmen gespannt sind, in dünner Schicht ausgebreitet werden. Die Rahmen werden dann in eine Trockenstube gebracht, welche auf etwa 30° C erwärmt ist, und darin so lange belassen, bis das Kasein vollkommen wasserfrei geworden ist und beim Drücken mit den Fingern zu einem weißen Pulver zerfällt.

Völlig ausgetrocknetes Kasein kann verpackt in trockenen Räumen beliebig lang aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern; beim Vorhandensein von noch so wenig Feuchtigkeit können sich aber in dem Kasein Mikroorganismen entwickeln und die ganze Masse zur Fäulnis bringen. In sehr zweckmäßiger Weise geht man beim Verpacken des Kaseins folgendermaßen vor: Das ausgetrocknete Kasein wird auf den Tüchern mittels eines Zerstäubers ganz wenig mit reinem, 95%igem Spiritus befeuchtet und dann sofort in viereckige Kasten aus Pappe gefüllt, in diesen zusammengedrückt, der Deckel des Kastens aufgesetzt und mit einem Papierstreifen überklebt. Die geringe Menge von Alkohol, welche mit dem

Kasein in ein Gefäß eingeschlossen ist, verdunstet und können in der mit Alkoholdampf gesättigten Atmosphäre keine Organismen zur Entwicklung gelangen.

Fällung mit Gerbsäure.

Zum Ausfällen des Kaseins aus der Magermilch werden verschiedene Säuren verwendet, welche eine Ungleichmäßigkeit der im Handel vorkommenden Kaseine bedingen. So wird Essigsäure in der Form von Essig, und auch Schwefelsäure verwendet. Das erhaltene Kasein muß neutralisiert werden, bevor man es weiter verwenden kann. Behufs Neutralisation wird das Kasein in eine Lösung von Kalkwasser eingeweicht, bis blaues Lackmuspapier davon nicht mehr rot gefärbt wird. Es bildet sich hiebei unlöslicher, essigsaurer Kalk, welcher ausgewaschen wird, ehe man das Produkt in Leim umwandelt. Bellamy empfiehlt daher zur Fällung des Kaseins pflanzliche Stoffe, deren zusammenziehende Eigenschaften von ihrem Gehalt an Gerbstoffen herrühren. Als solche Fällungsmittel sind zu empfehlen: Katechu, China-, Eichenrinde und andere Rinden, Sumach usw. Mit besonderem Erfolge wurde die Rinde des wilden Kirschbaumes (Prunus virginiana) für diesen Zweck verwendet. Das auf diese Weise hergestellte Kasein erfordert keine Neutralisierung und läßt sich gut verarbeiten, auch fällt es immer gleichmäßig aus, und die Menge des benützten Fällungsmittels spielt dabei keine Rolle, denn jeder Überschuß desselben bleibt in Lösung, haftet aber nicht an dem Kasein, wenn dieses abgekocht wird.

Fällung mit Salpetersäure.

100 Gewichtsteile gut abgepreßter Käsequark (Topfen, Siebkäse) werden mit 50 Gewichtsteilen Wasser zu einer breiartigen Masse angerührt, welche, um sie von Milchsäure und Butterfett zu befreien, in einen hölzernen Kochbottich, in dem sich ungefähr 150 Gewichtsteile Sodalösung (1%ig) befinden, eingebracht und mittels Dampf etwa 25 bis 30 Minuten lang gekocht.

Der starken Schaumbildung halber muß der Kochbottich ziemlich geräumig sein. Die Masse bildet nach dem Erhitzen eine dünne, milchartige Flüssigkeit, die man in ein zweites Gefäß bringt, sie daselbst abkühlen läßt und nun so lange mit verdünnter Salpetersäure vermischt, bis eine gezogene Probe keinen Niederschlag mehr erkennen läßt. Es sind zumeist etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$% 40%ige Salpetersäure, die man mit vier Gewichtsteilen Wasser vermischt hat, hinreichend. Aus der milchigen Flüssigkeit scheidet sich nun bei Stehen der Käsestoff aus und setzt sich zu Boden; die obenstehende Flüssigkeit wird abgelassen, der Käsestoff mit reinem Wasser aufgeschwemmt, absitzen gelassen, das Wasser neuerlich entfernt und das Waschen so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser vollkommen neutral reagiert.

Nun bringt man das Kasein, um es möglichst wasserfrei zu erhalten, auf Koliertücher, läßt gut ablaufen und beseitigt den weiteren Wasseranteil durch Auspressen in einer gewöhnlichen oder besser in einer Filterpresse. Durch das Pressen ist das Kasein ziemlich wasserfrei geworden; um es aber vollkommen trocken zu erhalten, wird es noch auf Trockenhorden in Trockenkammern bei 50 bis 60° C getrocknet. Das fertige Produkt kann sofort weiter verarbeitet oder zu späterer Verwendung an einem trockenen Orte aufbewahrt werden. Den geringen Anteil an Fett (Butterfett), welchen das Kasein noch enthält, könnte man noch durch Digerieren mit Benzol oder einer Äther-Alkoholmischung ganz beseitigen, doch wird der Umständlichkeit des Prozesses halber davon gewöhnlich Abstand genommen. Aus den in Arbeit genommenen 100 Teilen Käsestoff erhält man etwa 45 Teile reines, von Milchsäure und Butterfett freies Kasein.

Fällung mit schwefliger Säure.

Die Abscheidung von Kasein aus Milch mit Hilfe von gasförmigen und wässerigen Säuren ist ganz allgemein bekannt; ebenso ist es ganz allgemein üblich, schweflige Säure als onservierendes Mittel zu verwenden. Es ist jedoch bisher nie vorgeschlagen worden, diese Säure zur Abscheidung des Kaseins

aus der Milch heranzuziehen, was aber den besonderen Vorteil hat, daß die von Kasein und anderen eiweißhaltigen Körpern gründlich befreite Molke unter einem eine unbegrenzte Haltbarkeit erhält, da das Fällungsmittel gleichzeitig ein Konservierungsmittel ist.

Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß abgerahmte Milch im Verhältnis von etwa 300 bis 400 g auf 100 l mit schwefliger Säure versetzt wird; hiebei gerinnt die Milch und die eiweißartigen Substanzen werden abgeschieden. Gleichzeitig gewinnt man eine außerordentlich haltbare Molke, welche auf Laktosin (invertierter Milchzucker) und Laktose, Produkte, die in der Gewebeappretur und in der Färberei Anwendung finden, verarbeitet werden kann. Die schweflige Säure kann bei dem vorliegenden Verfahren, des Dr. Soncini, sowohl in gasförmigem Zustande, als auch in wässeriger Lösung Verwendung finden.

Fällung mit Schwefelsäure.

Zu diesem Zweck wird die tunlichst vollständig entfettete Milch auf 40 bis 50° C erhitzt, während inzwischen die gereinigte vollkommen eisenfreie Schwefelsäure auf etwa das Sechsfache mit Wasser verdünnt wurde. Sodann läßt man die Magermilch entweder in dünnem Strahle oder durch eine Brause unter fleißigem Umrühren allmählich einfließen. Die verdünnte Schwefelsäure kann natürlich auch als Vorratsmischung in Glasballons eingelagert oder in solcher Konzentration bezogen werden.

Nach dem Zufügen der Schwefelsäure wird mit dem Durchmischen noch einige Minuten fortgefahren, danach der Kessel oder Bottich zugedeckt, worauf sich der Käsestoff in ziemlich lockeren Flocken ausscheidet.

Bei Anwendung von konzentrierter Säure oder auch wenn das Zufügen von verdünnter in schnellem Tempo vorgenommen wurde, jedoch auch wenn die Milch zu heiß war, erfolgt die Ausfällung zwar sehr rasch, aber der Käsestoff wird in dichten Klumpen ausgeschieden, in denen die Schwefel-

säure derart fest eingeschlossen ist, daß sie sich selbst durch mehrmaliges Auswaschen nicht vollständig entfernen läßt.

Je nach dem Alter der Milch, sowie der Ausfällungstemperatur braucht man auf die Mischmenge 0·2—0·8% Schwefelsäure von 66° Bé. Um einen unnötigen und schädlichen Säureüberschuß zu vermeiden, setzt man zuerst weniger Säure zu, wartet die Ausscheidung ab, zieht etwa ½ l von der Molke ab und seiht sie klar durch ein Gewebe in ein reines Standglas. Hierauf werden einige Tropfen von der Schwefelsäure zugesetzt, durchgeschüttelt und beobachtet, ob in der Molke noch Ausscheidungen entstanden sind. Zeigen sich darin noch Käseflocken, dann benötigt die Milch noch einen Säurezusatz, bis die Probe flockenfrei bleibt.

Nach der Abscheidung des Käsestoffes wird unverzüglich die Molke abgezogen, das Kasein gleich ausgepreßt und ausgewaschen, damit die vorhandene Säure keine schädliche Einwirkung ausübt.

Nach Dr. Eberhard und Otto Mirisch werden 1000 l Magermilch mit 2 bis 4 kg Natriumhydroxyd, welches in Wasser gelöst ist, versetzt und die Milch auf 40 bis 45° C erwärmt. Diese so behandelte Magermilch wird von neuem zentrifugiert, bis sich das Fett nicht mehr abscheidet. Dann wird durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure das Kasein ausgeschieden, gesammelt, gewaschen, gepreßt und erforderlichenfalls getrocknet.

Fällung mittels Äthylschwefelsäure.

Bei der Fällung von Kasein aus der Milch mittels Säure kamen bis jetzt Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure und Salzsäure in Betracht. Nach dem patentierten Verfahren von Dr. W. Riegel in Breslau wird zu dem Zwecke Äthylschwefelsäure benützt. Dieselbe teilt mit der Schwefelsäure und der Essigsäure die Eigenschaft, das Kasein unzersetzt und in kompakter, nicht schleimiger Form zu fällen, übertrifft aber diese beiden Säuren darin, daß sie infolge der leichten Löslichkeit des äthylschwefelsauren Kalkes bei der ersten Fällung bereits ein fast aschefreies Kasein liefert. Ferner erhält man ein keimärmeres

Kasein als bei der Milchsäure- und Essigsäurefällung, und die Inversionswirkung auf den Milchzucker ist gering. Es genügt, rohe Äthylschwefelsäure zu verwenden, wie man sie erhält, wenn man gleiche Volumen konzentrierte Schwefelsäure und starken Alkohol übereinanderschichtet, schnell mischt und die Mischung mehrere Stunden an einem warmen Orte stehen läßt.

Fällung mit Kohlensäure.

Dr. Székelys Patent Nr. 126.423 bezweckt die Zerlegung von Milch in Kasein und entkäste Molke mittels Kohlensäure. Um süße Vollmilch, süßen Rahm, süße Magermilch oder süße Buttermilch in Kasein und entkäste Molke zu zerlegen, leitet man in die in Druckgefäßen befindliche, über 30° C erwärmte Milch unter starkem Druck so viel Kohlensäure ein, bis nach kräftigem Schütteln oder Umrühren der Käsestoff vollständig ausfällt.

Fällung mit Essigsäure.

Reines, aschefreies Kasein erhält man durch Fällen in der Kälte von je 1 l Kuhmilch mit 2·9 cm³ Essigsäure, wobei das meiste Laktoalbumin gelöst bleibt. Den abfiltrierten und etwas gewaschenen Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser, dem man käufliches Ammoniumkarbonat bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zusetzt, und Neutralisation der filtrierten Lösung durch Essigsäure. Dieses reine Kasein löst sich (nach Bechamp) nach dem Trocknen in etwa 1000 Teilen Wasser, sowie in Alkalien und Säuren.

Folgende Präparationsmethode wird von O. Hammarsten angewandt:

„Milch wird mit vier Volumina Wasser verdünnt und die Mischung mit Essigsäure von 0·75 bis 1‰ behandelt. So gewonnenes Kasein wird durch wiederholte Lösung in Wasser mit Hilfe der möglichst kleinsten Quantität von Alkali durch Filtrieren und Wiederfällung mit Essigsäure und gründliches Waschen mit Wasser gereinigt. Der größte Teil des Milchfetts bleibt beim ersten Filtrieren im Filter zurück, und

das durch Fettspuren verunreinigte Kasein wird durch Behandlung mit Alkohol und Äther gereinigt."

Ein halbes Pfund Kasein wird in etwa 12 l destillierten Wassers zerrieben, indem das Wasser in sechs aufeinanderfolgenden Teilmengen zugesetzt wird. Bei jedem Zusatz des Wassers wird das Kasein darin in einem Porzellanmörser gut umgerührt und zum Absetzen hingestellt; das darüber stehende Wasser wird dann abgegossen und frisches hinzugesetzt. Das Kasein wird dann in ähnlicher Weise in 5 kg von Kahlbaums K.-P.-Alkohol und darauf in 5 kg von Kahlbaums K.-P.-Äther „über Natrium destilliert", gewaschen. Der das Kasein enthaltende Mörser wird, nachdem man den überflüssigen Äther möglichst vollständig ablaufen ließ, dann in einen Inkubator über Schwefelsäure bei 40 bis 50° C gestellt; die Flamme unter dem Inkubator wird ausgedreht und dieser 24 Stunden abkühlen gelassen. Das Kasein wird jetzt, wenn das oben geschilderte Verfahren sorgfältig ausgeführt wurde, in Form eines trockenen, rein weißen Pulvers gefunden, enthält jedoch immer noch eine beträchtliche Quantität Äther. Das Vorhandensein einer Farbe in dem Pulver deutet eine Verunreinigung oder Feuchtigkeit an.

Das Kasein wird nun innerhalb des Inkubators in einer nicht mehr als 1 cm tiefen Schicht ausgebreitet, die Flamme unter dem Inkubator angezündet und 24 Stunden lang bei 40 bis 50° C unterhalten. Das Kasein wird dann von bemerkbarem Wasser oder Äther frei sein.

Das so erhaltene Kasein ist ein reines Produkt, ist in destilliertem Wasser unlöslich, außer in Spuren, welche den Kaseinpartikeln anhängen und es neutralisiert genau gegen Phenolphthalein und Lackmus die Alkaliquantitäten, welche von F. Söldner, E. Laqueur und O. Sackur und D. D. van Slyke und E. B. Hart bestimmt wurden.

So sorgfältig präpariertes Kasein schwimmt auf der Oberfläche des Wassers und wird von demselben oder einer wässerigen Lösung von Basen nicht leicht befeuchtet; wenn es

jedoch nur eine Spur von Feuchtigkeit enthält, wird es von allen, außer den höchst alkalischen Lösungen, angefeuchtet. Zur erfolgreichen und vollkommenen Lösung wasserfreien Kaseins muß man zuerst eine sehr geringe Quantität des Lösungsmittels, in welchem es aufgelöst werden soll, hinzusetzen, es zu einem Teig verreiben, und dann beim Umrühren den Rest des Lösungsmittels zusetzen.

Wenn leicht durch Wasser zu befeuchtendes Kasein gewünscht wird, muß die Austrocknung über H_2SO_4 fortgelassen werden.

Zu diesem Zweck sollte über $CaCl_2$ getrocknet und die Austrocknung 12 Stunden lang bei ungefähr 30° C fortgesetzt werden. Auf diese Weise präpariertes Kasein sinkt leicht in Wasser unter und wird von demselben sowie wässerigen Lösungen befeuchtet; es enthält jedoch nicht sehr erhebliche Feuchtigkeit und ein bedeutendes Quantum anhaftenden Äthers.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Kasein.

1. Zur Ausfällung des Kaseins aus entrahmter Milch wurde bereits Schwefelsäure als billigstes Mittel verwendet. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Schwefelsäure auf die in der Milch vorhandenen Kalksalze einwirkt und dem ausgefällten Kasein eine gelbe Farbe erteilt. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, das Kasein durch Säuren zu fällen, in einem Alkali wieder aufzulösen und nochmals zu fällen, doch mußten hiezu, da die gelbe Färbung des mit Schwefelsäure ausgefällten Kaseins störend war, andere kostspieligere Säuren genommen werden. Ausführliche Versuche haben nun ergeben, daß ein Kasein von hohem Reinheitsgrade auf billigstem Wege darzustellen ist, wenn man zur Ausfällung desselben aus der Milch nacheinander verschiedene Säuren anwendet, und zwar wird bei dem den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildenden Verfahren dadurch auf billigstem Wege das

reinste Kasein erhalten, daß das Kasein zunächst vermittels Schwefelsäure als Quark ausgefällt, alsdann wiederum in Alkalien aufgelöst und endlich nochmals aber mit Essigsäure niedergeschlagen wird. Die Wirkung dieses neuen Verfahrens erklärt sich wie folgt: Die Schwefelsäure wirkt auf das in der Milch vorhandene Trikalziumphosphat ein, indem hiebei hauptsächlich Dikalziumphosphat und Kalziumsulfat gebildet werden. Es ist möglich einen großen Anteil dieser Salze mit den Molken oder mit der bei der Fällung gebildeten wässerigen Flüssigkeit, sowie durch Auswaschen des gefällten Quarkes zu entfernen. So sorgfältig aber auch die Flüssigkeit abgezogen und der Quark ausgewaschen wird, es bleiben immer noch genügende Mengen von Salzen in dem Quark zurück, um demselben eine gelbliche Farbe zu verleihen. Löst man nun den mit Schwefelsäure gefällten Quark in einer geeigneten alkalischen Lösung, z. B. einer Lösung von Natriumkarbonat auf und behandelt die so gebildete Lösung mit Essigsäure, so erhält man einen Quark, der nach der Trennung von der Flüssigkeit und dem Auswaschen praktisch rein und von weißer Farbe ist. Die Essigsäure besitzt die besondere Fähigkeit, die einzelnen Salze, welche in dem mit Schwefelsäure gefällten Quark vorhanden sind, zu absorbieren und in Lösung zu halten. Die Reihenfolge der Verwendung der beiden Säuren, welche gemäß der vorliegenden Erfindung zur Reindarstellung des Kaseins benützt werden, ist also keine willkürliche, sondern eine sowohl technisch als auch chemisch wohlbegründete. Denn die Schwefelsäure wird zur ersten Fällung des Kaseins wegen ihrer Wohlfeilheit benützt, da es bekanntlich größerer Mengen bedarf, die zirka 87% Wasser enthaltende Milch so stark anzusäuern, daß die Ausfällung des Kaseins erfolgt. Hiefür ist die Essigsäure zu kostspielig. Ist hingegen das Kasein einmal gefällt und von der Schwefelsäure durch sorgsames Auswaschen befreit, so genügen bei dessen Wiederauflösung mittels eines Alkali bereits solche Wassermengen, die nur ein Drittel derjenigen Menge ausmachen, in welcher das Kasein in der Milch gelöst war. Somit ist bei der zweiten Fällung des wiederaufgelösten Kaseins eine weit geringere Säuremenge notwendig und die

Verwendung von Essigsäure hiebei auch weniger kostspielig. Außerdem hat es sich, wie oben ausgeführt, auch ergeben, daß es auch vom chemischen Standpunkte sich empfiehlt, die Säure gerade in dieser Aufeinanderfolge zur Verwendung gelangen zu lassen.

Das nach dem vorliegenden Verfahren von Hatmaker, London, erhaltene Kasein ist so rein, daß es in Lösung gebracht in einer dünnen Schicht oder Lage auf einer zwischen 100 und 120° C erhitzten Fläche eingetrocknet werden kann, ohne daß eine Mißfärbung oder die Entwicklung eines Geruches in dem getrockneten Produkt veranlaßt wird. Zur Ausführung des Verfahrens wird vorteilhaft Schwefelsäure von 66° Bé, die mit Wasser verdünnt wird, verwendet. Es hat sich gezeigt, daß etwa $1^1/_4$ l einer derartigen Säure mit 7 l Wasser verdünnt den Quark aus 1000 l Milch fällt. Für die praktische Behandlung und Waschung des Quarkes ist es wünschenswert, denselben in großen und festen Teilen zu fällen. Die Form und Festigkeit des Quarkes kann dadurch geregelt werden, daß die Milch vor der Behandlung mit den betreffenden Säuren erhitzt wird. Die auf eine Temperatur von zwischen 40 und 50° C erhitzte Milch gibt einen gut zu bearbeitenden Quark. Nach der Fällung des Quarkes mit Schwefelsäure zieht man die Molken ab und wäscht den Quark gründlich mit kaltem Wasser. Derselbe Quark wird dann in einer geeigneten alkalischen Flüssigkeit, z. B. in einer Lösung von Natriumkarbonat aufgelöst. Der Quark von 1000 l Milch kann in einer Lösung von etwa $1^3/_4$ g Natriumkarbonat in 350 l Wasser gelöst werden. Die Lösung desselben erfolgt schneller, wenn die Lösung auf etwa 40° C erhitzt wird. Für die zweite Fällung verwendet man vorteilhaft Essigsäure von etwa 29%. Die Säure soll allmählich zugegeben und mit Kaseinlösung vermischt werden, bis alles Kasein gefällt, und die sich abscheidende wässerige Flüssigkeit vollkommen klar ist. Die wässerige Flüssigkeit wird alsdann abgezogen und das gefällte Kasein gründlich mit kaltem Wasser gewaschen.

2. Nach dem amerik. Patent Nr. 1,167.434/1914 er-

wärmt man Buttermilch mit einem Alkali und einem Formiat (ameisensauren Salz), fällt die Flüssigkeit durch Zusatz eines Gemisches aus Schwefel- und Ameisensäure, wäscht den Niederschlag mit ameisensäurehaltigem Wasser aus, trocknet und mahlt das Kasein.

3. Ein Verfahren zur Herstellung von Milchkasein in leichter, trockener, poröser Form besteht darin, daß eine dünne, möglichst gleichmäßige Schicht einer verdünnten, wässerigen Lösung von Kasein über eine passende Fläche, die über 95° C erhitzt ist, verteilt und auf derselben eingetrocknet wird, welches Verfahren unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke ausgeführt wird. In 115 l Wasser, welches mit 0·5 bis 0·75 kg doppeltkohlensaurem Natron versetzt und auf 40 bis 55° C erhitzt wurde, löst man 80 kg feuchten oder 54 kg trockenen Quark unter beständigem Rühren auf. Die Lösung wird auf zwei Metallzylindern getrocknet, welche sich in papierdickem Abstande voneinander in entgegengesetzter Richtung drehen; in diese Fuge läßt man die Kaseinlösung einlaufen, während die Zylinder mit Dampf von 100 bis 105° C beheizt sind. Die Lösung trocknet augenblicklich, und das papierdicke, spröde Trockengut kann durch Schaber oder Bürsten von den Walzen entfernt werden. Drückt man es dann durch ein Haarsieb, so erhält man augenblicklich ein feines, lösliches Kaseinpulver.

4. Nach dem Verfahren von C. A. Baechler in Zürich erhält man trockenes Kasein direkt aus Milch in einem fein zerteilten Zustand, so daß es nicht gemahlen werden braucht. Zu dem Zweck wird der auf 30 bis 32° C erwärmten Magermilch in wenig Wasser gelöstes Chlorkalzium in solcher Menge zugesetzt, daß 0·5 Teile des Salzes auf 100 Teile Magermilch kommen. Hierauf fügt man soviel Lablösung hinzu, daß die Gerinnung innerhalb 5 Minuten beginnt. Sobald das erste Anzeichen der beginnenden Gerinnung zu bemerken ist, wird mit schnellem Rühren begonnen. Ist das Kasein fein verteilt, so setzt man 1 Teil Ammoniumalaun, in wenig Wasser gelöst, auf je 1000 Teile Milch zu. Das Ganze wird unter Rühren erhitzt, bis nach 5 bis 10 Minuten die Tem-

peratur auf 52° C gestiegen ist, worauf man die Masse abkühlen läßt, bis die Temperatur auf 15° C gesunken ist. Darauf wird das Kasein von den Molken durch Filtrieren oder Abschleudern getrennt oder gewaschen. Der gepreßte Kuchen wird darauf zerbrochen und in einem warmen Luftstrome getrocknet. Das erhaltene Kasein ist neutral. Man kann es in bekannter Weise alkalisch oder sauer machen.

Ein Verfahren zur Herstellung fettfreien Kaseins ist das nach Patent Nr. 15.229.

5. Bei der üblichen Art des Zentrifugierens der Milch bleiben durchschnittlich 0·2 bis 0·3% Fett in derselben; benützt man solche Magermilch mit 0·2% Fettgehalt zur Herstellung von Kasein, so enthält das abgeschiedene Kasein etwa 6 bis 8% Fett. Um hieraus fettfreies Kasein zu erhalten, ist die verhältnismäßig umständliche Entfettung des Kaseins mit Fettextraktionsmitteln erforderlich.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Magermilch durch Zentrifugieren fast vollständig entfetten läßt, wenn man derselben einen Zusatz von 0·2 bis 0·4% Natronhydrat gibt; die alkalisch gemachte Magermilch kann vor dem Zentrifugieren etwas angewärmt werden. Es gelingt dann die Entfettung bis zu 0·005%. Aus der so entfetteten Magermilch kann direkt technisch fettfreies Kasein gewonnen werden. Statt des Natronhydrats kann auch Kalihydrat benützt werden; diese Alkalien können auch mehr oder weniger durch andere lösliche Alkaliverbindungen ersetzt werden. Durch den Zusatz des Alkalis wird das Kasein vollständig in den gelösten Zustand übergeführt; das nicht gelöste, sondern nur gequollene Kasein ist die Ursache des zähen Zurückhaltens der letzten Prozente von Fett beim Zentrifugieren der Magermilch und diese Ursache wird also durch das einfache technische Mittel des Alkalizusatzes beseitigt.

Das Verfahren zur Herstellung möglichst fettfreien Kaseins durch direktes Ausfällen aus der möglichst vollkommen entfetteten Magermilch ist hienach, an einem Beispiele erläutert, das folgende: 1000 l Magermilch, die in der üblichen Weise

durch Zentrifugieren der Vollmilch erhalten sind, werden mit 2 bis 4 kg Natronhydrat, welches in Wasser gelöst ist, versetzt. Eventuell wird die Magermilch vorher auf 40 bis 45° C erwärmt. Die so stark alkalisch gemachte und eventuell angewärmte Magermilch wird von neuem zentrifugiert, bis sich Fett nicht mehr abscheidet; dann wird in üblicher Weise durch entsprechenden Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder anderer zum Ausfällen von Kasein geeigneter Säuren das Kasein ausgeschieden, gesammelt, gewaschen, gepreßt und erforderlichenfalls getrocknet.

Man kann auch die Vollmilch sogleich mit dem Alkali versetzen und zentrifugieren und aus der Milch dann in derselben Weise das Kasein gewinnen.

Wenn erforderlich, wird dieses technisch als fettfrei zu bezeichnende Kasein noch nachträglich mit Fettextraktionsmitteln behandelt; für die in der Praxis in Betracht kommenden Fälle genügt jedoch das durch Ausfällen erhaltene Kasein hinsichtlich Fettfreiheit den gestellten Ansprüchen.

6. Das elektrolytische Verfahren zur Herstellung von Kasein nach Hunt besteht im folgenden: In der Mitte eines großen mit abgerahmter Milch gefüllten Behälters ist ein poröses Gefäß angeordnet, welches eine 5%ige Ätznatronlösung enthält. In diese Lösung taucht eine Kathode aus Eisen und in die Milch eine Kohlenanode. Die Entfernung beider Elektroden beträgt etwa drei englische Zoll. Man erhitzt die Milch auf etwa 80° C und läßt einen Strom von etwa 1 Ampère Spannung auf das Quadratzentimeter der Anode durch die Vorrichtung gehen, welche die in der Milch enthaltene Phosphorsäure freimacht und hiedurch die Abscheidung des Kaseins bewirkt. Man kann in 20 Minuten mit einem Strom von 160 Ampère und 110 Volt das Kasein aus 100 l abgerahmter Milch völlig abscheiden, bei einer Stromstärke von 160 Ampère und 180 Volt erfolgt die Ausfällung des Kaseins schon in 10 Minuten aus 100 l abgerahmter Milch. Dieses elektrolytische Verfahren wurde von Gateau ausgearbeitet, es zeigt folgende Vorteile: Große

Produktion, da mehr Kasein als durch Lab- und Säuregewinnung abgeschieden wird. Geringe Kosten, da elektrische Kraft billiger als Lab oder Säuren zu stehen kommt. Produktion eines sehr reinen Kaseins, da die Fällung lediglich durch den elektrischen Strom erfolgt.

7. Die Fällung von Kasein aus der Milch nimmt G. V. Frye in Lexington (Ohio) derart vor, daß er die Milch vor dem Zusatz der Säure (Salpetersäure) in einem geeigneten Gefäß der Wirkung eines elektrischen Stromes aussetzt. (D. R.-Patent Nr. 207.018). Durch diese Vorbehandlung soll die Milch durch Struktorlockerung aufgeschlossen werden, so daß eine kürzere Zeit und eine geringere Menge an Säure zu einer vollkommenen Fällung des Kaseins hinreicht.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Kaseins.

Das Kasein gehört seiner chemischen Zusammensetzung nach zu den Proteiden oder zusammengesetzten Eiweißkörpern, und zwar zu den Phosphorproteiden.

Behandelt man Phosphorproteide mit 1%iger Natronlauge, so wird ihr gesamter Phosphor als Phosphorsäure H_3PO_4 abgespalten.

Ein wichtiges Charakteristikum der Phosphorproteide ist ihr zuerst von Lubavin beschriebenes Verhalten gegen Pepsinsalzsäure. Die Kaseine der Milch verschiedener Tiere sind nach Löslichkeit, Fällbarkeit und Spaltbarkeit verschieden.

Das Kasein der Kuhmilch (Chemie der Eiweißkörper von Dr. Otto Cohnheim) zeigt folgende Zusammensetzung:

C %	H %	N %	S %	P %	
52·96	7·05	15·65	0·758	0·847	Harmmarsten
53 31	7·07	15·91	0 820	—	Chittenden & Painter
54·06	7·04	15·60	0·771	0·847	Lehman & Hampel
53·07	7·13	15·64	0·760	0·809	Ellenberger

Nach Hammarsten enthält reines Kasein:

Kohlenstoff . . . . 52·95%
Wasserstoff . . . . 7·05%
Stickstoff . . . . 15·65%
Sauerstoff . . . . 22·78%
Schwefel . . . . 0·72%
Phosphor . . . . 0·85%

Hienach kommt man durch Multiplikation der Maßzahl des Stickstoffes mit 6·39 auf das Kasein selbst (6·39 × 15·65 — 100).

Die Zusammensetzung des Kaseins der Kuhmilch im Vergleiche zur Frauen- und Ziegenmilch ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich. (Chemische Konstitution der Eiweißkörper von R. H. A. Plimmer.)

	Kaseinogen der Kuhmilch Abderhalden Fischer Mörner Fischer und Abderhalden Hart	Kaseinogen der Kuhmilch Osborne und Guest	Kaseinogen der Ziegenmilch Abderhalden und Schittenhelm	Kaseinogen der Frauenmilch Abderhalden und Schittenhelm Abderhalden u. Langstein
Glykokoll $C_2 H_5 NO_2$	—	—	—	—
Alanin $C_3 H_7 NO_2$	0 9	1·5	1·5	1·2
Valin $C_5 H_{11} NO_2$	1·0	7·2	—	1·3
Leucin $C_6 H_{13} NO_2$	10·5	9·4	7·4	8·8
Isoleucin $C_6 H_{13} NO_2$	—	—	—	—
Phenylalanin $C_9 H_{11} NO_2$	3·2	3·2	2·8	2 8
Tyrosin $C_9 H_{11} NO_3$	4·5	4·5	5·0	4·7
Serin $C_3 H_7 NO_3$	0·3	0·5	—	—
Cystin $C_6 H_{12} N_2 O_4 S_2$	0·1	?	—	—
Prolin $C_5 H_9 NO_2$	3·1	6·7	4·6	2 9
Oxyprolin $C_5 H_9 NO_3$	0·3	0·3	—	—
Asparaginsäure $C_4 H_7 NO_4$	1·2	1·4	1·2	1 0
Glutaminsäure $C_5 H_9 NO_4$	11·0	15 6	12·0	11·0
Trypthophan $C_{11} H_{12} N_2 O_2$	1·5	1·5	—	—
Arginin $C_6 H_{14} N_4 O_2$	4 8	3 8	—	—
Lysin $C_6 H_{14} N_2 O_2$	5 8	6 0	—	—
Histidin $C_6 H_9 N_3 O_2$	2·6	2·5	—	—
Ammoniak NH_3	1·6	1·6	—	—
Gesamtmenge	52·4	65·7	34·5	33·7

Beilstein (Handbuch der organischen Chemie) sieht den Unterschied von Kasein und den anderen Eiweißstoffen in seinem Gehalt an Phosphor und in der Fällbarkeit mit Lab. Es sei

eine Verbindung mit Käse (Parakasein und Molkenprotein). Beilstein gibt für reines Kasein folgende Zahlen an:

C = 53·6
H = 7·4
N = 14·2
O = 26·8
S = 0·78
P = 0·85

In der Milch ist das Kasein als Kaseinkalzium enthalten, nach Courant nicht als neutrales, sondern als Dikaseinkalzium, und steht dabei in Verbindung mit phosphorsaurem Kalk.

Das Kaseinkalzium kann als solches die Eigentümlichkeit haben, das gleichzeitig in der Milch vorhandene neutrale Kalziumphosphat irgendwie in Lösung beziehungsweise in fein suspendiertem Zustande zu erhalten, oder es kann in der Milch ein eigentliches Doppelsalz von Kaseinkalzium und Kalziumphosphat vorliegen, wie Lehman und Hempel annehmen; jedenfalls fällt bei jeder Kaseinfällung das Kalziumphosphat mit aus, und ebenso das gesamte Milchfett, das auch durch das Kaseinkalzium vermittelt wird.

Kasein bildet in trockenem Zustand ein weißes Pulver. Unverbunden und gereinigt ist Kasein in destilliertem Wasser oder in sehr verdünnten Salzlösungen unlöslich. Eine Kaseinsuspension, gründlich in destilliertem Wasser geschüttelt, rötet Lackmuspapier, sobald die suspendierenden Partikeln es berühren; wenn aber diese Suspension filtriert wird, enthält das Filtrat kein bemerkbares Kasein und ist gegen Lackmus neutral. Kasein ist deshalb wahrscheinlich in sehr geringem Maße in destilliertem Wasser löslich, aber diese kleine Menge ist praktisch gänzlich auf der Oberfläche des Wassers konzentriert, welche infolge der Verminderung an Oberflächenenergie mit den festen Partikeln in unmittelbarer Berührung ist, so daß der Lackmus nur da gerötet wird, wo er diese Oberfläche berührt.

Unverbundenes Kasein ist in warmer 5%iger Kochsalzlösung und in heißem 50%igem Alkohol löslich; frisch zube-

reitet und erwärmt, ist es sehr plastisch, und man kann es in lange feine Fäden ausziehen. In Ameisensäure ist entwässertes Kasein löslich.

Trotz seiner Unlöslichkeit wirkt unverbundenes Kasein im Wasser suspendiert nichtsdestoweniger als eine Säure, indem es Kohlensäure aus Karbonaten und Bikarbonaten durch Bildung eines Salzes mit der Base vertreibt; in dieser Weise können nach W. Osborne die Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-, Strontium- und Kalziumkaseinate bereitet werden. Die Salze der Erdalkalien können ohne Änderung ihrer Zusammensetzung durch Zusatz von Alkohol zu ihrer Lösung in Wasser gefällt werden. Durch direkte Analyse dieses Präzipitats haben D. D. van Slyke und E. B. Hart gezeigt, daß das in dieser Weise gebildete Kalziumsalz 2·4% Kalziumoxyd enthält. Dieses Salz ist in Lösung neutral gegen Phenolphtalein, und das Alkoholpräzipitat aus einer Kalkwasserkaseinlösung, welche gegen Phenolphtalein neutralisiert wurde, enthält genau denselben CaO-Prozentsatz (unneutralisiert durch Mineralsäuren) wie dasjenige aus der Kaseinlösung in einer Karbonatlösung. Ähnliche Resultate waren früher durch F. Söldner, L. de Jager sowie E. Laqueur und O. Sackur erzielt worden, die jedoch volumetrische Messungsmethoden anwandten. Andere von verschiedenen Forschern erhaltene Zahlen für den Prozentsatz von CaO in dieser Verbindung sind: G. Courant 2·91 und H. Timpe 2·62. Diese Zahlen sind nicht sehr divergierend, und da sechs Forscher einstimmig den Prozentsatz auf 2·4 ansetzen, können wir annehmen, daß dieses Resultat wohl ziemlich korrekt ist. Der Kaseinprozentsatz in Alkalilösungen kann durch Titrierung bis zur Neutralität gegen Phenolphtalein ziemlich genau festgestellt werden, fußend auf der Annahme, daß in Lösungen dieser Alkalinität (OH-Konzentration) Kasein mit 2·4% CaO oder mit einer äquivalenten Menge anderer (starker) Basen verbunden ist.

Bei Neutralität entweder gegen Lackmus oder Phenolphtalein bindet das Kasein die Alkalien und Erdalkalien in äquivalentmolekularen Proportionen.

Bei Neutralität gegen Lackmus bindet 1 g Kasein 50×10^{-5} Äquivalentgrammoleküle einer Base, und bei Neutralität gegen Phenolphtalein 80×10^{-5} Äquivalentgrammoleküle.

In Wasser, welches eine Base enthält, löst sich Kasein, bis $11{\cdot}4 \times 10^{-5}$ Äquivalente Base mit jedem Gramm Kasein verbunden sind. Die Lösung des Kaseins hört lediglich auf, weil die Kraft der Base für die Neutralisierung des Kaseins erschöpft ist, und nicht weil das Lösungsmittel mehr Kaseinat hält. Zusatz von Alkali zu der Mischung hat den Übergang von mehr Kasein in Lösung zur Folge; Zusatz von Säure setzt unverbundenes Kasein außer Lösung. Augenscheinlich sind Kaseinate, wenigstens diejenigen der Alkalien, in Wasser unbeschränkt lösbar, obwohl wir praktisch bei der Zubereitung starker Lösungen durch die dickflüssige Natur solcher Lösung und die daraus folgende Schwierigkeit der Feststellung ihres homogenen Charakters beschränkt werden. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache finden wir, daß es sehr schwer ist, die Kaseinate der Alkalien in Form von trockenen Pulvern zuzubereiten.

Dr. Brailsford Robertson hat das Säureäquivalent von Kasein bei „Sättigung" der Säure mit Protein bestimmt und gefunden, daß bei „Sättigung" in Lösungen, enthaltend $1{\cdot}25\%$ Kasein, 1 g Kasein = nahezu 32×10^{-5} äquivalenten Grammolekülen von HCl war. Das Säureäquivalent in verdünnteren Lösungen scheint etwas höher zu sein.

Die wässerigen Lösungen der „neutralen" oder „basischen" Kaseinate der Alkalien und von Ammonium sind klar, zeigen (ausgenommen Lithiumkaseinat) bei Erwärmung keinen Zuwachs an Trübung und werden endlich durch Zusatz fein zerteilter unlöslicher Substanzen oder bei Durchgang durch einen Tonfilter nicht gefällt, während die wässerigen Lösungen der Kaseinate der Erdalkalien opalisieren, eine auffallende Trübung zeigen, wenn ihre Lösungen von 35 bis 45^{0} C erhitzt werden, die aber beim Abkühlen verschwindet, und aus ihren Lösungen durch den Zusatz fein zerteilter unlöslicher Substanzen oder bei Durchlaufen durch einen Ton-

filter gefällt werden. Gleich konzentrierte Lösungen der Hydroxyde der Alkalien und von Ammonium lösen Kasein in annähernd demselben Verhältnis. Lösungen der Hydroxyde der Erdalkalien lösen Kasein viel langsamer. Die Löslichkeit von Kasein durch Lösungen der Alkalihydroxyde wird durch Temperaturerhöhung über 36° C beschleunigt; die Löslichkeit von Kasein durch Kalziumhydroxydlösungen wird durch eine ähnliche Temperatursteigung bedeutend vermindert. Alle diese Unterschiede deuten, wie man beobachten wird, mehr oder weniger stark an, daß die Moleküle der Kaseinate der Erdalkalien von größerem Umfang und schwerer sind, als diejenigen der Kaseinate der Alkalien.

Kasein löst sich in Lösungen von Strontiumhydroxyd viel schneller auf, als in konzentrierten Lösungen von Kalzium- und Bariumhydroxyd; die Lösungen von Strontium oder Strontiumkaseinat sind weniger opalisierend, als gleich konzentrierte Lösungen von Kalzium- oder Bariumkaseinat, und die Dissoziationskonstante „basischen" Strontiumskaseinats ist viel größer als die von Barium- oder Kalziumkaseinat, und befindet sich, was die Größe betrifft, in der Mitte zwischen diesen und den Dissoziationskonstanten der „basischen" Natrium- und Ammoniumkaseinate.

Die elektrische Leitfähigkeit der Kaseinalkalilösungen und ihre Abnahme bei Verdünnung und sowie die innere Reibung derselben haben Laqueur und Sackur bestimmt. Die stark saure Natur des Kaseins bringt es mit sich, daß dasselbe auch in Salzen schwacher Säuren, z. B. in Borax, Fluoriden und Azetaten leicht löslich ist.

Die Azidität von 100 g Kasein bestimmte Söldner nach der Menge aus Kalkkarbonat beim Erwärmen ausgetriebener Kohlensäure als äquivalent 2·5 g CaO durch Titration mit Phenolphtalein zu 2·32, L. de Jager 2·4, Kobrak 2·98, Laqueur und Sackur 2·45.

Entsprechend seiner Azidität bildet das Kasein mit den Basen Salze, von welchen die in etwa 3%iger wässeriger Lösung gegen Phenolphtalein neutral, gegen Lackmus und Lackmoid alkalisch reagierenden — also mit 2·46% CaO, 2·73%

Na_2O — Söldner basische, Courant Trikaseinate nennt. Das gegen Lackmus unter diesen Umständen neutrale Kalksalz — mit 1·55% CaO, äquivalent 1·71% Na_2O — heißt bei ihnen neutrales oder Dikaseinat.

Das gegen Lackmus neutrale Ammoniumkaseinat enthält nach Bechamp 1·17 bis 1·21% Ammoniak, äquivalent 1·94 bis 1·99% CaO.

In Di- und Triphosphaten löst sich das Kasein, indem es dieselben bis zu Monophosphaten verwandelt.

Die Verbindungen des Kaseins mit Ca, Ba, Sr, Mg, ferner jene mit Koffein und Strychnin geben je nach der Menge Basis opaleszente bis milchliche Lösungen.

J. A. Schloßmann und Arny und Pratt haben Kaseinverbindungen mit Alaunen beschrieben, welche, speziell die mit Eisenalaun, nur spärlich löslich sind. Auf diese Tatsache haben Arny und Pratt eine Methode der volumetrischen Bestimmung von Kasein basiert.

Durch Kalialaun wird bei geeigneter Konzentration das Kasein in der Milch ohne die anderen Eiweißkörper ausgefällt und im Überschusse wieder gelöst. Alkohol fällt nach Tebb erst in einer Konzentration von 90%. Die Gesamteiweiße der Milch werden durch Eintragen von Kupferoxydhydrat oder durch Tannin gefällt.

Das Kasein beziehungsweise seine Salze werden durch Kochsalz, durch Magnesiumsulfat, Natriumsulfat ausgesalzen, wenn die Flüssigkeit völlig gesättigt ist. Die Grenzen für Ammoniumsulfat sind für die Hauptmasse des Kaseins 2·2 und 3·6[10], doch beginnt eine sehr geringe Trübung sich schon bei 1·2 zu zeigen.

Nach Hermann wird das Kaseinkalzium gefällt, wenn man in seine Lösung viel gebrannten Ton oder Tierkohle einträgt. Nach Salkowski fällt es aus, wenn man die Milch mit Chloroform stehen läßt. Nach Zahn fällt es schon bei der Berührung mit einer Tonwand aus.

Kalziumkaseinat wird durch Kalziumchlorid gefällt, wobei eine um so kleinere Kalziumchloridmenge erforderlich ist, um eine vollkommene Fällung herbeizuführen, je kleiner die von

dem Kasein gebundene Menge ist (das heißt je saurer die Lösung ist). Diese Fällung ist bei höheren Temperaturen noch leichter zu erreichen. Kalziumparakaseinat unterscheidet sich jedoch von Kalziumkaseinat dadurch, daß es durch einen kleineren Überschuß von Kalziumionen und durch einen gegebenen Überschuß bei einer niedrigeren Temperatur gefällt wird. Die Eigenschaften des Parakasein sind anderweitig, soweit sie untersucht worden sind, von denjenigen des Kaseins nicht zu unterscheiden.

Bei der Trypsinverdauung wird das Kasein schnell in Aminosäuren gespalten und es bleibt sehr wenig Ungespaltenes zurück.

Die wasserlöslichen Kaseinsalze werden unverändert durch Halbsättigung mit schwefelsaurem Ammonium, durch Sättigung mit schwefelsaurem Magnesium, durch Überschuß von Alkohol gefällt.

Nach Bechamp fällt Kochsalzsättigung die Kaseinate beinahe vollständig, das Filtrat gibt mit Essigsäure eine leichte Trübung, während aber die gegen Lackmus neutralen Kaseinate als solche gefällt und bei Wasserzusatz wieder vollständig gelöst werden, findet bei der Fällung der gegen Lackmus sauer reagierenden Kaseinate (Dikaseinate) eine Dissoziation statt; Kasein fällt aus, bleibt bei Wasserzusatz im Filter und das Filtrat reagiert nun neutral gegen Lackmus.

Alexander hat die Fällungsgrenzen des Alkalikaseinats für schwefelsaures Ammoniak bestimmt und fand sie zwischen 2·3 und 3·6 konzentrierter Ammonsulfatlösung auf 10 Flüssigkeit, doch zeigt sich bei 2·2 nur Trübung, erst bei 2·6 Fällung.

Eine Hitzekoagulation zeigt das Kasein nicht, denn die Lösungen seiner Salze können, ohne eine Veränderung zu erleiden, gekocht werden. Auch sonst erfolgt in Lösung keine Zersetzung oder Denaturierung, wenn nur stärker alkalische Reaktion vermieden wird.

Über die Veränderungen des Kaseins beim Trocknen haben Bechamp und Laqueur-Sackur Untersuchungen angestellt. Nach Bechamp werden zwischen 145 und 150° C ungefähr 66%, bei 150 bis 155° C 93% des Kaseins alkaliunlöslich, dabei entweicht Ammoniak.

Laqueur-Sackur haben diese Veränderung des Kaseins schon zwischen 94 bis 100° C beobachtet.

Alkalien verändern das Kasein ziemlich rasch. Nach Lundberg wird eine 2·6%ige Kaseinlösung mit 0·4% Natronlauge durch Kochen innerhalb 7 Minuten so verändert, daß sie kein labempfindliches Kasein mehr enthält. Eine 1%ige Kaseinlösung in 0·25% Salzsäure wird erst nach zweistündigem Kochen vollständig in einen labunempfindlichen Eiweißkörper verwandelt.

Die Gerinnung der Milch unter dem Einfluß von Lab des Extraktes der Magenschleimhaut der Kälber ist häufig mit der Fällung des Kaseins durch Säuren verwechselt worden, bei der das ausfallende Kasein ebenfalls Fett und Kaliumphosphat mitreißt.

Unter der Entwicklung des Labs wird das Kasein irreversibel in einen anderen Körper umgewandelt, den Hammarsten Parakasein genannt hat. Das Parakasein ist wie das unveränderte Kasein in Alkalien leicht löslich; dagegen ist sein Kalksalz unlöslich. Befindet sich daher ein lösliches Kalksalz in der Flüssigkeit, so bildet sich ein löslicher Parakaseinkalk oder Käse, das heißt die Milch gerinnt. Der Gerinnungsprozeß besteht also aus zwei Teilen, die sich auch zeitlich trennen lassen, der eigentlichen fermentativen Umwandlung des Kaseins, die nur von dem Vorhandensein des Labfermentes abhängt, und dem sichtbaren Gerinnungsvorgang; nur für den letzteren ist die Anwesenheit von Kalk erforderlich; das Parakasein fällt nicht aus, wenn die löslichen Kalksalze der Milch, etwa durch Oxalat, entzogen sind.

Die Labgerinnung erfolgt nach Hammarstens Beobachtungen am besten bei saurer Reaktion, wobei sie aber wegen der Kaseinfällung durch Säuren nicht rein zu beobachten ist, sie erfolgt aber auch bei neutraler Reaktion.

Allgemeines über Kaseinlösungen.

Winke zur Beurteilung des Kaseins für seine praktische Verwendbarkeit.

Die Beschaffenheit und die Güte des Kaseins ist naturgemäß in nicht geringem Maße von dem zur Verfügung stehenden Rohstoffe abhängig und mögen für die zahlreichen Verbraucher von Kasein die nachstehenden Ausführungen der „Internationalen Galalith-Gesellschaft" Hoff & Co. in Hamburg (Farbe und Lack 1903) als Anhaltspunkte für die Beurteilung des Kaseins dienen.

Bei der Erzeugung eines zweckentsprechenden Kaseins muß von Anfang an in allen Stufen der Fabrikation mit peinlichster Sorgfalt und Sauberkeit gearbeitet werden und die einzelnen Fabrikationsstadien müssen sehr schnell hintereinander folgen, weil naturgemäß bei dem zur Verarbeitung gelangenden äußerst empfindlichen Rohprodukt andernfalls leicht Gärungen und Zersetzungen eintreten können, die auf die Qualität und Ergiebigkeit des Kaseins nachteilig einwirken müssen. Besonders wichtig ist auch das rasche Trocknen (gleichmäßig) des Quarkes bei genau einzuhaltenden Temperaturen und ist z. B. die vorkommende rötlichbraune Färbung des Kaseins darauf zurückzuführen, daß die Temperatur die zulässige Höhe überschritten hat und das Kasein infolgedessen verbrannt ist. Ein langsames Trocknen, wie es in Argentinien in Anwendung kommt, indem der Quark einfach an der Sonne getrocknet wird, hat den großen Nachteil, daß das Kasein sich leicht zersetzt, wodurch die Ergiebigkeit wesentlich herabgemindert wird und Schmutz und Staub in die Ware gelangt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der, daß ein ordnungsmäßiges Kasein nicht mehr als höchstens 12% Feuchtigkeitsgehalt aufweisen darf und jeder reelle Kaseinfabrikant wird stets darauf sehen, daß sein Kasein nicht feuchter zur Versendung gelangt. Es ist jedem Kaseinverbraucher nur im eigensten Interesse zu empfehlen, jede Lieferung auch auf den Feuchtigkeitsgehalt hin zu prüfen, um nicht etwa Wasser als Kasein bezahlen zu müssen. Durch einfaches Anfühlen läßt sich dies

natürlich nicht feststellen, sondern nur dadurch, daß man das Material austrocknet, bis sich keine Gewichtsveränderung mehr ergibt. Abgesehen von dem Geldpunkte ist die Frage des Feuchtigkeitsgehaltes auch insoferne von großer Wichtigkeit, als ein Kasein, welches mehr als 12% Feuchtigkeit enthält, beim Lagern leicht dem Verderben ausgesetzt ist und außerdem seine Färbung verändert.

Für jeden Kaseinverbraucher würde es das richtigste sein, das Kasein ungemahlen zu beziehen, weil man hiebei die Ware am besten auf Qualität, Färbung und Reinheit beurteilen kann; z. B. vermag man in diesem ungemahlenen Zustande die durch Verbrennen entstandene rötlichbraune Färbung in den Stücken und auch etwaige käsige Stücke, die einen unangenehmen Geruch erteilen, sogleich zu erkennen, während solche beim gemahlenen Kasein verschwinden und dem Auge nicht mehr ohneweiters sichtbar sind. Auch kann man bei ungemahlenem Kasein sogleich sehen, ob es gut ausgewaschen ist. Nicht genügend ausgewaschenes Kasein erkennt man daran, daß die einzelnen Körner mehr oder weniger weiße Flecke zeigen, welche von dem nicht herausgewaschenen Milchzucker herrühren. Ein solches Kasein ist natürlich wesentlich weniger haltbar. Außerdem hält sich ein ungemahlenes Kasein bei längerem Lagern an und für sich besser als ein gemahlenes. Die Kosten der Mahlung würden sich jedenfalls bald bezahlt machen.

Der Vorteil beim Bezuge von Kasein in ungemahlenem Zustande liegt darin, daß man sicher ist, ein reines unverfälschtes Kasein von gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten. Bei einem gemahlenen Kasein dagegen ist es sehr leicht möglich, daß dasselbe mit minderwertigem Kasein, mit anderen Eiweißstoffen, mit billigen Füllstoffen, wie beispielsweise Stärke oder mit billigen Lösungsmitteln, wie Soda, vermischt ist.

Es dürfte ohneweiters einleuchten, daß es sich im eigensten Interesse empfiehlt, das Kasein in nicht gemahlenem Zustande zu kaufen; soferne sich Konsumenten hiezu aber aus irgend einem Grunde nicht entschließen können, so sollten dieselben, um Gewißheit zu haben, eine gute und ordnungsgemäße

Ware zu erhalten, bei jedem Kaseineinkauf von dem Verkäufer — ganz gleich ob derselbe Fabrikant oder Händler ist — die bindende Übernahme folgender Garantien verlangen:

1. der Quark muß während der Erzeugung gut ausgewaschen und dann schnell und gleichmäßig getrocknet worden sein; 2. das Kasein darf nicht verfault oder zersetzt und muß frei von verbrannten (rötlichbraunen) und käsigen Stücken, von Schimmel, Schmutz oder Unreinigkeiten überhaupt sein; 3. das Kasein darf keine Beimischungen von minderwertigen Kaseinsorten enthalten und muß absolut frei sein von Beimengungen irgendwelcher Stoffe, wie z. B. von anderen Eiweißstoffen, von Stärke oder anderen Klebstoffen, von Lösungsmitteln, wie Soda usw.; 4. das Kasein muß lufttrocken sein und darf bei der Trocknung bis zur Konstanz nicht mehr als höchstens 12% Feuchtigkeitsgehalt aufweisen.

Nur wenn der Verbraucher das Kasein mit vorstehend genannten Garantien einkauft, wird er sicher darauf rechnen können, eine tatsächlich gute Ware, sozusagen ein Standardkasein, zu erhalten. Schließlich erscheint es empfehlenswert, um Kasein auf seine Löslichkeit zu prüfen, folgende Untersuchung vorzunehmen:

Das Kasein muß so fein gemahlen sein, daß es durch ein 20-Maschensieb hindurchgeht und nach dem Mahlen muß das Material gut gemischt werden. Von diesem gemahlenen Kasein werden 100 Teile mit 400 Teilen Wasser und 15 Teilen handelsüblichem Borax gemischt und die Mischung erwärmt und gerührt, bis die Lösung erfolgt ist. Bei Ausführung dieser Untersuchung sind die folgenden Punkte zu beachten:

1. Zu jeder Untersuchung sind wenigstens 50 g Kasein zu nehmen. 2. Das Erwärmen muß mittels Dampf oder Wasserbad erfolgen; das Hineinleiten eines Dampfstromes direkt in die Mischung darf nicht erfolgen. 3. Die Temperatur, bei welcher die Lösung ausgeführt wird, darf 100° C nicht übersteigen und die Zeit des Rührens darf nicht mehr als

10 Minuten betragen. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, so muß das Kasein vollkommen gelöst sein, so daß einem reinen Papierstreifen oder einer Messerklinge (ganz sauber), welche bis auf den Boden des Gefäßes eingetaucht und wieder herausgezogen wird, keine ungelösten Teile anhaften.

Verschiedene Methoden zur Untersuchung von Kasein.

Je nach dem Zwecke, welchem das Kasein dienen soll, sind auch die Anforderungen verschieden, die man an die einzelnen Handelssorten stellt. Die Zusammensetzung schwankt auch je nach der Art der Herstellung. Naturgemäß bildet es auch einen Unterschied, ob ein Kasein einmal oder mehrere Male gefällt wurde, ob es mehr oder weniger ausgewaschen wurde und auch das Trocknen ist nicht ohne Einfluß.

Für die Beurteilung des Kaseins kommen verschiedene Momente in Betracht. Zunächst sind die physikalischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Ein technisches Kasein soll in erster Linie mit größter Reinlichkeit aus frischer Milch durch eine entsprechende Säuerung und durch genügendes Auswaschen und gründliches Trocknen hergestellt sein. Die Färbung soll von einem nahezu reinen Weiß bis zu einem hellen Gelb schwanken; ein Kasein mit schmutziggelber Färbung ist nicht sehr geschätzt. Um diesen mißfärbigen Kaseinen eine schöne Färbung zu verleihen, pflegt man sie künstlich zu färben, was aber als ein Mißbrauch anzusehen ist. Künstliche Färbung zeigt sich sehr deutlich beim Auflösen, die Färbung ist entweder bleibend oder sie verbleicht nach einigem Stehen, vielfach bleibt eine graurote Färbung bestehen.

Breitet man das zu prüfende Kasein auf einem Bogen weißen Papiers aus, so sollen sich gröbere fremde Verunreinigungen in demselben nicht zeigen. Daß ein Kasein nicht ranzig oder muffig riechen darf, sei noch angefügt. Ein wichtiger Punkt, der bei der Beurteilung von Kasein zu berücksichtigen ist, besteht nach Utz (Farbenzeitung 1914) in der Beurteilung beziehungsweise Bestimmung der Löslichkeit. Nach Höpfner und Burmeister dürfen nach der Behandlung des Kaseins

mit Ammoniak bei mehrstündigem Stehen keine ungelösten festen Teilchen zurückbleiben, die ganze Menge muß eine klare Lösung von zäher, fadenziehender Beschaffenheit aufweisen.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Ammoniak beziehungsweise in Borax wird nach den Angaben von Höpfner und Burmeister in folgender Weise durchgeführt: 10 g der lufttrockenen Probe werden in einem Becherglas abgewogen, mit 50 cm³ Wasser übergossen und mit 1 bis 2 cm³ 33⁰/₀igem Salmiakgeist versetzt. Die Mischung überläßt man einige Stunden sich selbst und erwärmt sie, falls noch keine Lösung eingetreten sein sollte, auf 60° C. Dabei quellen reine Kaseine auf und geben eine zähe, viskose Lösung von durchsichtiger Beschaffenheit. Langgelagertes Kasein löst sich trübe auf, ebenso ein bei zu hoher Temperatur getrocknetes. Sand oder sonstige in Ammoniak unlösliche Anteile setzen sich am Boden des Becherglases ab und können erforderlichenfalls der Menge nach bestimmt werden. Die Bestimmung der Löslichkeit in Boraxlösung erfolgt in ähnlicher Weise: Dem Gemisch von Kasein mit Wasser setzt man Borax in Pulverform zu bis zur Lösung des Kaseins. Das erhaltene Ergebnis ist das gleiche wie bei der Probe mit Ammoniak. Nach diesen Ermittlungen ist in erster Linie der Handelswert eines Kaseins nach dem wirklichen Gehalt an Kasein — also nach Abzug von Wasser, Fett und Mineralbestandteilen — zu bemessen. Wie Höpfner und Burmeister ganz richtig bemerken, darf jedoch diese Bestimmung des wirklichen Kaseins nicht durch die Differenzberechnung aus Wasser, Fett und Asche erfolgen, denn sonst würde man einerseits die löslichen Stoffe, wie milchsaure Salze und Milchsäure als Kasein mitberechnen, anderseits würden normale Bestandteile des Kaseins, die sich in der Asche vorfinden, nicht berücksichtigt werden.

Die chemische Untersuchung des technischen Kaseins wird sich in folgender Weise am besten durchführen lassen.

1. Bestimmung des Wassergehaltes: Etwa 5 g Kasein werden in einer Quarzschale genau abgewogen und bei 100 bis 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet; höhere Tem-

peraturen als die angegebenen, sind zu vermeiden, um eine Oxydation zu verhindern.

2. Bestimmung der Mineralbestandteile: Den Rückstand von der Wasserbestimmung verascht man vorsichtig in der Quarzschale. Platinschalen sind wegen des Phosphorsäuregehaltes der Asche nicht zu empfehlen. Zunächst verkohlt man vorsichtig in einer kleinen Flamme; dabei bläht sich die Masse meistens stark auf. Aus diesem Grunde darf man nicht zu kleine Quarzschalen verwenden, da sich die Masse sonst über die Ränder der Schale hinaus verbreitet, wodurch leicht Verluste entstehen können. Nach dem Verkohlen laugt man die Kohle mit Wasser aus und verfährt dann in bekannter Weise weiter. Einen etwaigen Sandgehalt des Kaseins bestimmt man, indem man die Asche in verdünnter Salzsäure löst, vom Ungelösten abfiltriert und letzteres verascht.

Die Bestimmung der Asche von Kasein besitzt insoferne besondere Wichtigkeit, als man aus der Menge der Asche und ihrer Zusammensetzung mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen kann, ob das vorliegende Kasein durch Einwirkung von Lab oder einer Säure hergestellt ist. Angefügt mag werden, daß ein Säurekasein in der Regel sehr schwer zu veraschen ist; es enthält auch nur eine geringe Menge Asche — im Gegensatze zu einem Labkasein, das verhältnismäßig leicht zu veraschen ist und dabei einen ganz erheblichen Gehalt an Asche aufweist. Technisches Kasein soll nach den heute geltenden Handelsbestimmungen (Gebräuchen) höchstens 6% Asche liefern; der Durchschnittsgehalt von Labkasein an Asche beträgt 5 bis 8·55%.

3. Prüfung auf freie Säuren: Milchsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, ferner auf etwa vorhandenen Milchzucker, die bei der Herstellung infolge ungenügenden Auswaschens zurückgeblieben sein können. Die Prüfung erfolgt in der allgemein üblichen Weise.

Für die quantitative Bestimmung der freien Säuren (Essigsäure) finden sich in Lunge (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., S. 830) folgende Angaben: Reinstes Kasein sollte keine freie Säure enthalten, was aber

in Handelsprodukten oft nicht der Fall ist. Schüttelt man 10 g Kasein mit 100 cm³ Wasser, so soll das Filtrat nur schwach sauer reagieren. Will man die Menge der freien Säure bestimmen, so schüttelt man 10 g Kasein mit 100 cm³ Wasser, filtriert und versetzt 50 cm³ des Filtrates mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung und titriert mit n/10 Normallauge bis zur Rotfärbung.

Selbstverständlich muß man bei diesem Verfahren immer unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Vor allen Dingen muß die Dauer der Einwirkung des Wassers auf das Kasein die gleiche sein, die Dauer des Schüttelns und die Temperatur.

In dem Jahresberichte des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für Brandenburg — Berlin-Frankfurt a. O. — war für die Bestimmung des Säuregrades empfohlen worden, folgendermaßen zu arbeiten: 10 g des lufttrockenen Pulvers werden mit neutralisiertem Ätheralkohol (etwa 80 cm³) übergossen und unter häufigem Schütteln beiseite gestellt. Nach 24 Stunden wird auf 100 cm³ aufgefüllt und 50 cm³ der filtrierten Lösung mit n/10 Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein titriert. Die hiebei verbrauchten Kubikzentimeter Lauge werden, wie bei der Untersuchung der Öle und Fette, auf Säuregrade umgerechnet.

Bei einigen vergleichenden Untersuchungen nach dem von Lunge angegebenen Verfahren wurden von Utz nachstehende Ergebnisse erhalten. Anzufügen ist noch, daß bei den beiden Verfahren je 24 Stunden unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt wurde; die Temperatur war bei beiden Versuchsreihen dieselbe.

Kasein	Ausschütteln mit Wasser Säuregrade	Ausschütteln mit Ätheralkohol Säuregrade
H. Z.	20·7	19·2
A.	14·3	3·2
P.	15·4	3·5
D. V.	4·4	8·9
Oe. I.	26·6	17·6
OE. II.	23·9	23·1
B.	14·6	19·8

Die Resultate lassen sich demnach gar nicht miteinander vergleichen; es läßt sich auch nach den bisherigen Ergebnissen noch nicht sagen, welches der beiden Verfahren den Vorzug verdient. Bei der ferneren Bestimmung der Säure nach dem Verfahren von Lunge wurden nachstehende Resultate (Säuregrade) erhalten:

Kasein	Säuregrade
Z. französisch I.	11·6
II.	11·4
deutsch I.	2·75
II.	5·25
L. V. I.	7·9
IV.	13·5
VI.	11·3
M. 1.	6·63
2.	9·7
3.	0·0
4.	3·9
H. C. französisch (fein)	15·22
" " " (grob)	9·22

Wie man sieht, schwankt der Säuregehalt der Kaseine des Handels innerhalb ziemlich beträchtlicher Grenzen.

4. Für die Bestimmung des Fettes findet sich in Lunge (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) die Angabe: 10 g Kasein schüttelt man mit 10 cm³ Äther während einer Stunde öfters durch, filtriert dann durch trockenes Filter, das man zur Vermeidung des Ätherverlustes gut bedeckt erhält, in ein trockenes gewogenes Kölbchen 5 cm³ ab und verdampft den Äther im Wasserbade. Alsdann trocknet man zwei Stunden lang bei 90 bis 100° C und wägt. In reinstem Kasein wurden auf diese Weise bis zu 0·27%, in technischem Kasein bis zu 0·09% Fett gefunden.

Die geringen Mengen Fett erklären sich durch das bei der Untersuchung angewendete Verfahren. Auf die vorstehend angegebene Weise gelingt es nicht, das Fett quantitativ dem Kasein zu entziehen, ebensowenig, wie es mittels Extraktion mit Soxhletapparat gelingt. Das hat seinen Grund

darin, daß das Kasein das Fett beim Ausfällen größtenteils einschließt und bei der Extraktion nach den beiden Methoden — Lunge und Soxhlet — zurückbehält.

Burr hält für die Ermittlung des Fettgehaltes in Kasein die von Ratzlaff verbesserte Methode von Schmidt-Bendzynski für die geeignetste. Das Verfahren von Röse-Gottlieb ist nach seinen Beobachtungen zeitraubender, da sich das Kasein zu langsam in Ammoniak löst und sich nach dem Schütteln mit den übrigen Reagenzien die verschiedenen Schichten nur langsam und ungenau voneinander trennen.

Da bei der Untersuchung von Käse und Trockenmilch mit dem Verfahren von Polenske zur Bestimmung der Fette gute Erfolge erzielt wurden, versuchte man es auch bei Kasein. Das Verfahren selbst wird in nachstehender Weise ausgeführt: Etwa 2 g des zu untersuchenden Kaseins werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel, wie solche zur Bestimmung der Jodzahl verwendet werden, mit 10 cm^3 Wasser und 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1·81 bis 1·84) übergossen und mit aufgesetztem Kühlrohr über einer kleinen Flamme 2 Minuten lang unter beständigem Umschwenken des Kolbens in schwachem Sieden erhalten. Die mit 35 cm^3 Wasser verdünnte Kaseinlösung wird nach dem Erkalten zuerst mit 50 cm^3 Äther — bei 18° C abgemessen — und darauf mit 59 cm^3 Petroläther (Siedepunkt 50 bis 55° C und auch bei 18° C abgemessen, jedesmal 1 Minute lang kräftig geschüttelt und hierauf der Kolben in Wasser von 18° C gekühlt. Nach 15 bis 20 Minuten langem Aussetzen entnimmt man mittels einer Pipette 49·5 cm^3 von dem abgeschiedenen klaren Äthergemisch und läßt es durch einen geräumigen Trichter, in dessen Ansatzrohr sich ein fest zusammengepreßter, entfetteter, etwa 2 cm langer Wattapfropf befindet, in ein kleines Destillierkölbchen mit einer Geschwindigkeit fließen, daß die Flüssigkeit in etwa 10 Minuten vollständig durchgeflossen ist. Zum Nachwaschen der Trichterwandung und des Wattapfropfens werden dreimal je etwa 2 cm^3 einer aus gleichen Teilen Äther und Petroläther bestehenden Mischung verwendet. Der Äther wird abdestilliert und hierauf das an

der Außenseite gereinigte Kölbchen etwa $^3/_4$ Stunden lang im Wassertrockenschranke getrocknet, worauf man es erst etwa 30 Minuten im Exsikkator und dann 5 Minuten im Wasserkasten erkalten läßt und ohne weiteres Abreiben mit einem Tuche wägt. Die gefundene Gewichtszunahme des Kölbchens verdoppelt ergibt den Fettgehalt der angewendeten Menge Kaseins.

Von der Anführung der bei den vergleichenden Versuchen erhaltenen Zahlen kann hier abgesehen werden, da die Werte nahezu vollständig miteinander übereinstimmen. Es ist aus diesem Grunde das Verfahren von Polenske für die Fettbestimmung im Kasein bestens zu empfehlen.

5. Die Ermittlung des Stickstoffes geschieht nach dem Verfahren von Kjeldahl, indem man 0·5 g des feingepulverten Kaseins unter Hinzufügung von 25 cm³ konzentrierter H_2SO_4 5 g wasserfreien K_2SO_4 und einem Kügelchen Quecksilber in dem bekannten langhalsigen Kolben verbrennt, das überdestillierende NH_3 in 25 cm³ $^n/_2$ Schwefelsäure auffängt und die nicht verbrauchte Säure mit $^n/_2$ Lauge und Kongorot als Indikator zurücktitriert. Die Verbrennung erfolgt unter Verwendung von 1 g des zu untersuchenden Kaseins. Die Bestimmung des Stickstoffes ist einfach, über die Berechnung des Reinkaseins aus dem ermittelten Stickstoff ist man sich jedoch noch nicht einig. Hammarsten fand den Gehalt des Kaseins an Stickstoff zu 15·65%, der daraus berechnete Faktor für die Umrechnung des gefundenen Stickstoffes in Kasein ist 7·37. Burr hat bei fett- und aschefreiem Kasein einen Stickstoffgehalt von 15·58 bis 15·63 festgestellt, woraus sich ein mittlerer Kaseinfaktor gleich 6·41 berechnet. H. Droop Richmond hat einen Stickstoffgehalt von 15·67% gefunden, was einem Faktor von 6·39 entsprechen würde. Ritthausen schlug dafür die Zahl 6·34 bis 6·37 vor, Vaubel die Zahl 6·7. Höpfner und Burmeister fanden einen Mittelwert gleich 6·61, während in Lunge-Berl der Faktor mit 6·99 angegeben ist. Bei etwa 10 Bestimmungen, die Utz selbst in dieser Richtung an selbst hergestellten reinen, aschefreien Kaseinen vornahm, ließ sich ein mittlerer Wert von 6·40 bis 6·41 feststellen.

Immerhin wird es noch weiterer eingehender Unter-

suchungen bedürfen, bis ein einheitlicher Faktor angenommen werden kann. Nach Ansicht von Burr dürfte es kaum angängig sein, den Eiweißfaktor des Parakaseins aus dem Stickstoffgehalt der fett- und aschefreien Trockenmasse abzuleiten, da die Aschenbestandteile wohl zum größten Teile mit dem Parakasein chemisch verbunden sind und ihm erst seine spezifischen Eigenschaften verleihen; der Faktor von Parakasein muß demnach nach Burr in Wirklichkeit ein höherer sein.

Zusammensetzung-verschiedener Kaseinsorten.

Untersuchungen von Dornie und Daire (Rev. Général du Lait 1909, 7, 328 bis 332) ergaben folgende Resultate:

Labkaseine enthielten:

Wasser	8·76 bis	12·02%
Fett	1·00 „	3·40%
Asche	5·40 „	7·76%

Milchsäurekaseine enthielten:

Wasser	6·46 bis	10·12%
Fett	1·25 „	4·20%
Asche	2·20 „	2·91%

Burr gibt die Zusammensetzung einiger Kaseine an, wie in den folgenden zwei Tabellen aufgeführt ist.

Tabelle I.
Zusammensetzung von Säurekaseinen.

Nr.	Feuchtigkeit %	Trockenmasse %	Fett (nach Ratzlaff) %	Asche %	Stickstoff %	Stickstoff-Faktor	Bemerkungen
1	7·89	92·11	0·075	0	14·37	6·406	schneeweißes Pulver
2	1·65	98 35	0·005	0	15·33	6·41	desgleichen*)
3	6 73	93·27	0·055	0	14·56	6 406	"
4	8·65	91 35	0·005	0	14·28	6·40	"
5	5·55	94·45	0·005	0	14·72	6·41	"
6	9·62	90 38	0·090	0·49	14·03	6·40	"
7	8·60	91·40	3·125	0·50	13·69	6·41	roh, gelb, körnig**)

*) 3 Stunden bei 65° getrocknet.
**) Selbstbereitetes Rohkasein.

Tabelle II.

Zusammensetzung von Labkaseinen (Parakaseinen).

Nr.	Feuchtigkeit %	Trockenmasse %	Fett (nach Ratzlaff) %	Asche %	Stickstoff %	Stickstoff-Faktor	Bemerkungen
1	0·61	99·39	0·13	6·85	14·53	6·35	weißes Pulver
2	0·60	99·40	0·55	7·35	14·31	6·39	"
3	10·85	89·15	0·25	7·75	12·77	6·35	"
4	2·97	97·03	0·08	8·55	13·91	6·35	"
5	7·30	92·70	0·12	6·90	13·42	6·38	"
6	0·70	99·30	0·10	5·00	14·83	6·36	"

Höpfner und Burmeister haben 13 Proben einer Ia-Ware untersucht und dabei gefunden:

Nr.	Wasser %	Fett %	Asche %	Stickstoff %
1	9·13	1·71	3·53	13·09
2	8·70	0·86	3·88	12·57
3	7·27	0·41	3·92	13·55
4	10·00	0·36	4·70	12·74
5	8·92	2 06	4·38	12·52
6	8·55	0 90	4·06	12 83
7	9·33	1·57	3·68	12·56
8	8·84	1·05	3·60	12·98
9	10·50	0·83	4·11	13·07
10	9·67	0·28	3·92	13·30
11	9·98	0·50	3·74	12·91
12	10·12	0·29	4·50	13·30
13	8·96	0·23	4·95	13·44
Mittel:	9·23	0 85	4·07	12·99

Acht weitere Proben zeigten die Gegenwart von Stärke in einer Menge von Spuren bis zu 5%; der Stickstoffgehalt wich im Durchschnitt nur wenig von dem normalen ab. Die Anwesenheit von Stärke wurde durch die Löslichkeitsprobe unzweideutig erbracht.

Nr.	Wasser %	Asche %	Fett %	Stickstoff %	Bemerkungen
1	12·03	3·87	0·26	11·75	Stärke vorhanden
2	11·95	4·40	0·26	11·88	"
3	10·17	3·74	0·39	12·94	"
4	11·60	3·63	0·50	12·46	"
5	10·20	4·35	0·40	12·63	"
6	10·00	4·04	0·46	13·48	"
7	10·60	3·97	3·52	12·19	"
8	—	—	—	13·73	"
Mittel:				12·63	

Von 41 untersuchten Proben konnte in 4 Fällen künstliche Färbung, und zwar mit einem organischen (Teer-) Farbstoff, nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgte in der Weise, daß etwa 20 g des betreffenden Kaseins mit Eisessig durchfeuchtet wurden; darauf wurde Alkohol zugegeben und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Der alkoholische Auszug wurde abgegossen, filtriert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ein entfetteter Wollfaden darin mindestens eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Der Feuchtigkeitsgehalt schwankte bei den untersuchten Proben zwischen 5·72 und 11·37%.

Der Aschengehalt bewegte sich zwischen den Werten 0·70 und 14·25%. Der Fettgehalt schwankte zwischen 1·15 und 6·75%.

Eine Fälschung mit Sand oder auch mit Stärke, wie sie Höpfner und Burmeister beobachtet haben, konnte bei den Untersuchungen nicht festgestellt werden.

Die einzelnen Ergebnisse sind in der nachstehenden Übersicht aufgeführt.

Nr.	Bezugsquelle	Herkunft, Bezeichnung	Form, Farbe	Künstl. Färbung	Wasser %	Mineralstoffe %	Fett %	Eiweißstoffe %
1	M. W. W.	französisch	staubfein, gelblichweiß	—	6·57	2·25	3·05	88·13
2		französisch	staubfein, schwach gelblich	—	9·26	8·30	2·00	80·44
3		dänisch	fein grießförmig, schwach gelb	—	6·42	0·70	2·50	90·38
4		indisch	grob grießförm., schmutziggelb	—	6·56	2·45	3·82	87·17
5		argentinisch	grob grießförmig, gelblich	—	7·37	4·05	3·65	84·93
6	J. G. G.	—	wie Nr. 5	—	6·52	2·24	1·23	90·01
7	G. O. B.	I. —	staubfein, schwach gelblich	—	6·91	2·05	3·20	87·84
8		II.	fein grießförm., schwach gelbl.	—	6·05	3·55	3·11	87·29
9	L. V. H.	technisch, mittelfeine Mahlung	grob grießförmig, gelb	—	7·11	1·65	3·45	87·79
10		extrafeine Mahlung	fein, gelb	+	6·68	4·85	3·55	85·02
11		feine Mahlung	voluminös, weiß	—	8·82	5·45	3·45	82·28
12		technisch, feinste Mahl.	fein, grauweiß	—	7·23	3·45	4·55	84·77
13		feine Mahlung	fein, stark gelb	+	9·31	7·35	6·20	77·14
14		technisch, extrafeine Mahlung	fein, weißlichgrau	—	7·21	2·75	5·20	84·84
15	G. E. M. H.	Labkasein	fein grießförmig, fast weiß	—	9·33	8·15	1·35	81·17
16		—	fein grießförmig, gelblichweiß	—	9·67	10·30	1·15	78·88
17		Eigensäurekasein A	grob grießförmig, gelb	+	7·93	2·85	3·40	85·82
18		Eigensäurekasein B	fein, gelblichweiß	—	7·40	2·50	3·95	86·15
19		—	ziemlich fein, gelblichweiß	—	9·58	9·50	2·60	78·32
20		Labkasein	fein, gelblichweiß	—	9·53	8·15	1·55	80·77

Nr.	Bezugsquelle	Herkunft, Bezeichnung	Form, Farbe	Künstl. Färbung	Wasser %	Mineralstoffe %	Fett %	Eiweißstoffe %
21	H. F. B.	C.	fein, gelblich	—	7·35	3·50	4·65	84·50
22		H.	grob grießförmig, stark gelb	+	7·02	2·65	3·75	86·58
23	H. C. H.	französisch	fein grießförmig, gelb	—	9·40	6·45	5·35	78·71
24		französisch, technisch	fein, gelblichweiß	—	6·32	2·20	3·15	88·33
25		desgl.	grob grießförmig, stark gelb	—	7·05	3·15	2·85	86·95
26		desgl.	sehr grob, stark gelb	—	6·33	1·90	2·05	89·72
27	F. D. H.	6	grob grießförm., gelblichweiß	—	7·96	3·05	2·55	86·44
28		9	fein, grauweiß	—	8·04	3·35	3·15	85·46
29	M. B. B.	deutsch	fein, gelblichweiß	—	7·01	1·65	6·75	84·59
30	G. C. D.	rein	wie Nr. 29	—	8·23	2·20	4·30	85·27
31	W. H. C. W.	P.	grob grießförmig, gelb	—	7·84	4·85	2·65	84·66
32		A.	fein grießförmig, gelb	—	7·70	2·85	1·85	87·60
33		Z.	fein, gelblichweiß	—	8·23	1·30	4·25	86·22
34	F. D. H.	F. C. 2	fein grießförm., schwach gelbl.	—	9·99	7·75	3·75	78·51
35		F. C. X. P.	fein grießförmig, fast weiß	—	7·87	5·10	2·25	84·78
36		F. C. A.	fein, gelblichweiß	—	9·39	6·15	2·05	82 41
37		V. C.	fein, fast weiß	—	10·52	8·25	4·10	77·13
38	Z. C. M.	französisch I	grob grießförmig, gelb	—	6·69	3·00	1·65	88·66
39		französisch II	grob grießförmig, gelb	—	5·72	4·75	3·55	85·98
40		deutsch I	fein grießförmig, fast weiß	—	11·37	11·00	1·45	76·18
41		deutsch II	wie Nr. 40	—	10·64	14·25	2·15	72 96

A. Burr (Untersuchung von Kasein und Quark „Milchwirtschaftliches Zentralblatt“, 5) fand folgende bemerkenswerte Zahlen für Lab- und Säurekasein und Quark:

	Labkasein		Säurekasein (15 Proben Quark mit Säure und Lab gefällt)
Wasser . .	0·6 — 2·97	5·5 — 8·65	37 —80·03
Trockenmasse.	97·03—99·4	91·35—94·45	19·97—26·92
Fett . . .	0·08— 0·55	0·005- 0·75	0·36— 1·1
Asche . . .	5·0 — 8·55	0·00	1·18— 2·18
			Labgerinnsel aschefreier wie Säuregerinnsel
N-Gehalt der fett- und aschefreien Trockenmasse . . .		15·64—15·74	15·58—15·53
Kaseinfaktor		6·4 — 6·41	6·4 — 6·41

Die Untersuchungen von Burr und Dr. v. Sobbe unterscheiden sich wesentlich in dem festgestellten Wassergehalt. Der von Burr angegebene Wassergehalt von 0·6 bis 2·97 ist außerordentlich niedrig und findet sich sonst nirgends bestätigt. Auch der Fettgehalt von 0·005 bis 0·75 für Säurekaseine ist bemerkenswert gering. Es muß sich hier um Kasein handeln, bei dem eine besondere Fettextraktionsmethode angewendet wurde, da sonst, sowohl bei der freiwilligen Gerinnung als bei der Säurefällung und Labgerinnung, der Fettrest der Magermilch in jedem Falle von dem sich bildenden Gerinnsel vollständig eingehüllt wird und nicht in die Molken übergeht. Bei der Labgerinnung werden außerdem die in der Milch suspendierten Kalziumphosphate niedergerissen, woraus sich der höhere Aschengehalt der Labkaseine ergibt, während Säuren und Selbstsäurung den größten Teil der Salze lösen und das Kasein daher nur sehr wenig Kalziumphosphate enthält. Es muß daher die Bemerkung, daß Labgerinnsel aschefreier ist wie Säuregerinnsel, einem Druckfehler zuzuschreiben sein.

Kaseinverbindungen.

Verwendung von Kaseinverbindungen für Heilzwecke und diätetische Präparate.

Bei der ausgedehnten Anwendung, welche das Kasein im allgemeinen findet, ist es begreiflich, daß man sich auch bemüht hat, Verbindungen desselben herzustellen, welche medizinischen Zwecken dienen. Von den bisher bekannt gewordenen Verbindungen seien die nachfolgenden genannt.

Zur Darstellung von Verbindungen des Kaseins mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen, versetzt man Lösungen von neutralen Kaseinalkalisalzen mit Silbersalzen oder Quecksilbersalzen und fällt die Lösungen mit Alkohol oder dampft sie im Vakuum ein. Nach einem Zusatzpatente der chemischen Fabrik Pfersee-Augsburg kann man auch die Albuminverbindung in Alkohol oder Azeton suspendieren und mit wässerigen oder alkoholischen Lösungen von Schwermetallsalzen kochen. Die auf diese Weise erhaltenen Quecksilber-, Silber- und Eisenverbindungen besitzen Eigenschaften, welche sie sowohl technisch als medizinisch wertvoll erscheinen lassen.

In den Silberverbindungen des Kaseins fanden Röhmann und Hirschstein eine Silberkaseinsäure, Argentumkasein benannt, die Salze zu bilden imstande ist, und in der das Silber natürlich nicht als Jon, sondern in komplexer Bindung sich vorfindet.

Verbindungen des Kaseins mit Arsen werden ähnlich wie Schwermetallverbindungen hergestellt und dienen gleichfalls für medizinische Zwecke.

Zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Kaseins mit Alkaloiden läßt man die Alkaloide in alkoholischer oder anderer Lösung auf feuchtes oder trockenes, von anhaftender Säure freies Kasein einwirken.

Behufs Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen, organischen Säure aus Kasein wird dasselbe (Patent Knoll & Co.) mit Pepsinsalzsäure digeriert, das Filtrat mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Eisen-

ammoniakalaun versetzt. Beim Erhitzen scheidet sich die Eisenverbindung der Kaseinsäure ab. Dieses Eisensalz löst sich im Darme auf.

Wasserlösliche Verbindungen von Kasein mit Lithiumsalzen sind Gegenstand eines Patentes von G. Wendt, Stollberg.

Man erhält nach J. Justs amerikanischem Patente vom 4. Februar 1902 eine Verbindung aus Phosphorsäure und Kasein, also ein Kaseinphosphat, wenn man zu einer wässerigen Phosphorsäurelösung einen Teil der erforderlichen Menge Kasein zugibt, das Gemisch erhitzt und bis zur Sirupkonsistenz konzentriert. Hierauf wird das übrige Kasein noch der Masse hinzugegeben und diese gut durchgemischt, worauf das Produkt getrocknet wird.

Kasein verbindet sich mit salizylsauren Salzen zu wasserlöslichen Verbindungen, die wegen ihrer schnellen Resorbierbarkeit und der geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden sollen.

Zur Darstellung von Jodverbindungen wird Kasein mit Jod innig gemischt und erwärmt. Die resultierende Verbindung dient für medizinische Zwecke. (D. R. P. Nr. 79.926.)

Das Verfahren von Dr. Bernstein bezweckt die Umwandlung des Kaseins der Milch in Albumose und Peptone mittels einer Bakterie.

Feste, wasserlösliche Verbindungen des Kaseins mit Brom- und Jodwasserstoffsäure werden hergestellt, indem man Kasein mit Brom- und Jodwasserstoffsäure mittlerer Konzentration verrührt oder Kasein (D. R. P. Nr. 124.232, 1900) in verdünnter oder konzentrierter Brom- oder Jodwasserstoffsäure löst und die entstandene Kaseinverbindung ausfällt. Die neuen Verbindungen stehen in ihrer therapeutischen Bedeutung zwischen den Brom- oder Jodmetallsalzen und den freien Säuren.

Neue antiseptische Stoffe stellen die Farbenfabriken vormals Fr. Bayer durch Einwirken aromatischer Aldehyde und Proteinstoffe dar. So wird beispielsweise („Zeitschrift für analyt. Chem.") 1 kg Kasein mit dem doppelten Gewicht

Alkohol angefeuchtet und nach Zusatz von 150 g Salizylaldehyd 4 bis 5 Stunden auf 120° C im Autoklaven erhitzt. Das erhaltene bräunliche Reaktionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet.

Das Verfahren von Dr. Albert Busch, Chemiker in Braunschweig, und Firma Bauer & Co., chemische Fabrik in Berlin, zur Herstellung wasserlöslicher Eiweißpräparate aus den Dinatriumsalzen der Guajakol- (4 und 5) sulfosäure und pflanzlichem oder tierischem Kasein oder freien durch Säuren ausgefällten alkalilöslichen Albuminaten ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dinatriumsalze der bei der Sulfurierung von Guajakol unter 100° C in bekannter Weise nebeneinander entstehenden Guajakol- (4 und 5) sulfosäure, beziehungsweise die konzentrierte wässerige Lösung dieser Salze entweder auf die genannten Eiweißkörper in wässeriger Suspension einwirken läßt und bei erhaltener Lösung bei niedriger Temperatur am besten im Vakuum zum Trocknen dampft oder sie auf die genannten Eiweißkörper in ätherisch-alkoholischer Suspension oder in Gegenwart anderer indifferenter organischer Lösungsmittel einwirken läßt und das Reaktionsprodukt durch Filtration und Trocknen von dem organischen Lösungsmittel befreit (Voll 30, Nr. 52.933).

Das Verfahren zur Herstellung von reiner Albumose von Dr. Paul Rimge ist dadurch gekennzeichnet, daß die beim Aufspalten des Kaseins mit Alkalien, Erdalkalien oder Schwefelalkalien erhaltene Albumoselösung mit seifenbildender Fettsäure, insbesondere Palmitin-, Stearin-, Öl- oder Linolsäure behandelt, darauf eingetrocknet und schließlich mit Alkohol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln zwecks Beseitigung der in dem Produkt enthaltenen Seife ausgezogen wird.

Die in bekannter Weise durch Aufspalten von Kasein usw. erhaltenen alkalischen, erdalkalischen oder schwefelalkalischen Albumoselösungen werden nach der üblichen Klärung und nötigenfalls nach vorangegangener Konzentrierung mit höheren Fettsäuren, insbesondere Palmitin-, Stearin-, Öl- oder Linolsäure oder Gemischen dieser Säuren behandelt. Die Fettsäuren bilden mit den Alkalien, beziehungsweise Erdalkalien und der-

gleichen entsprechende Seifen. Das entstandene Gemisch von Albumose und Seife wird eingetrocknet und aus ihm die Seife durch Alkohol oder andere geeignete Lösungsmittel, welche die Albumose nicht oder nur sehr wenig angreifen, ausgezogen. Der Extraktionsrückgang stellt dann, sofern die Verseifung vollständig gewesen ist, reine Albumose dar, welche vorzüglich zur Herstellung pharmazeutischer Präparate, kolodiumartiger Albumoselösungen und anderer Albumosepräparate geeignet ist.

Von Substitutionsprodukten des Kaseins wurde zuerst die seither in der Industrie zu großer Bedeutung gelangte Formaldehydverbindung von Beckmann, Benedicenté und Blaß-Novy untersucht. Die Verbindung ist nicht bloß wasserunlöslich, sondern löst sich weder in Salzsäure noch bei der Verdauung.

Halogenderivate des Kaseins haben W. Knop, Röhmann, Liebrecht und Blum-Vaubel, Lepinois, Hopkins-Pinkus dargestellt.

Liebrecht erwärmte Kasein mit der doppelten Menge Jod im Wasserbade und nannte diesen ersten 17·8% Jod enthaltenden Körper Perjodkasein. Kocht er letzteres mit 10%iger Schwefelsäure, so resultiert ein Kaseojodin mit 8·7% Jod, behandelt er es mit unterschwefligsaurem Alkali ein Jodkasein mit 8·7% Jod. Hopkins-Pinkus bromieren in der Kälte, reinigen durch Lösen im Natriumkarbonat, fällen mit Essigsäure, dialysieren und fällen mit Alkohol, ihr Produkt enthält 11·17% Bromkasein.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Milcheiweiß-Eisenpräparats wurde von Dr. Paul Grosser patentiert. Es hat sich gezeigt, daß man beim Versetzen von Milch mit Ferri oxydati dialysati (am besten nach D. A. B. IV) versetzt, ein Niederschlag entsteht, welcher aus Milcheiweiß und Eisen besteht und das Eisen in kollodialer Form enthält. Lufttrocken bildet dieser Niederschlag ein schokoladenfarbenes feines Pulver, welches durchaus geschmacklos ist und sowohl in verdünnter Salzsäure wie in verdünnten Alkalien löst. In dem Filtrat befindet sich der Milchzucker, dessen Gewinnung nichts im Wege steht.

Die Eisenverbindung ist in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther vollkommen unlöslich. Schwefelammonium bewirkt eine Schwärzung, ohne daß Eisen oder Eiweiß in Lösung ginge.

Am besten verwendet man zur Darstellung des Präparats zentrifugierte Magermilch. Die besten Mengenverhältnisse sind folgende: 1 l Magermilch wird mit 1 l Wasser verdünnt und unter stetem Umrühren in feinem Strahle mit 500 cm³ Liquor ferri oxydati dialysati versetzt. Man läßt das Ganze unter öfterem Umrühren zirka 15 Minuten stehen, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit destilliertem Wasser aus und trocknet bei möglichst niedriger Temperatur. Er enthält dann zirka 50% Eisenoxyd.

Das Verfahren von Dr. Doyen zur Gewinnung einer Formaldehyd-Kaseinverbindung mit bakterientötender Eigenschaft ist dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmiges Kasein nach Digestion mit Formaldehydlösung trocknet, mit verdünnter Alkalilauge behandelt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Formaldehydlösung digeriert. Beispielsweise digeriert man 1 kg pulverförmiges Kasein des Handels während 24 Stunden mit einer Lösung von 250 cm³ 40%igen Formaldehydlösung in 2·25 kg Wasser. Das abgesetzte feste Produkt wird getrocknet und gepulvert, und dieses Pulver in 4 l Wasser, welchem 50 g Natronlauge beigefügt sind, gebracht. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit dekantiert und darauf 2 l Wasser und 500 cm³ einer konzentrierten 40%igen Formaldehydlösung zugefügt. Das Kasein wird in dieser Lösung 8 bis 10 Tage digeriert, alsdann die Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand in einem Gefäße, welches 20 l Wasser mit 100 g Natronlauge enthält, gewaschen. Hierauf wird die Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gewaschen und endlich getrocknet. Das Produkt besitzt die bakterientötende Eigenschaft des Formaldehyds, ohne dessen Reizwirkung zu zeigen.

Alkalisalze und das Kalziumsalz des Kaseins werden in Form von trockenen Pulvern durch Eindampfen der Lösungen von Kasein in Ätzalkalien, Alkalikarbonaten, Natrium-

phosphat oder Kalkmilch im Vakuum erhalten. Eine feste, derartige Silber-Kaseinverbindung, welche in wässeriger Lösung keinen Niederschlag mit Albumin oder Salz liefert, wird nach Imrays Patent hergestellt durch Mischen einer Lösung von Silbernitrat oder eines anderen Silbersalzes mit einer neutralen Lösung von Kasein-Alkaliverbindungen und nachherigem Eindampfen der Mischung im Vakuum bis zum Trocknen.

Die **Casein Company of Amerika** (Patent Nr. 717.085) stellt eine Kaseinverbindung her, die mit einer verhältnismäßig kleinen Menge Wasser eine dünne Lösung bilden kann; das Verfahren besteht darin, daß man dem zu verwendenden Kasein Salze der Oxalsäure einverleibt. Man fügt z. B. zu 100 Teilen trockenem Kasein des Handels 2 Teile Kaliumoxalat und etwa 15 Teile gepulverten Borax und mischt gründlich durch.

Ein weiteres Patent betrifft die Darstellung von oxydiertem Kasein. Das Verfahren besteht darin, daß man ein Oxydationsmittel in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser auflöst und danach die oxydierend wirkende Lösung mit dem Kasein dadurch innig in Berührung bringt, daß man sie in das Kasein unter schnellem Rühren einführt. Als Oxydationsmittel benützt man am besten Ammoniumpersulfat.

Eine unlösliche Kaseinverbindung wird wie folgt hergestellt: Man gibt zirka 15 Teile Borax zu zirka 85 Teilen gewöhnlichem, käuflichem Kasein, löst nach dem Patente von B. Dunham in Neuyork das Gemisch in etwa 400 Teilen Wasser, setzt der Lösung ungefähr 15 Teile Hexamethylentetramin zu, läßt die Lösung abdunsten und unterwirft das trockene Produkt der Wärme und Feuchtigkeit.

Kalle & Comp. in Biebrich am Rhein ließen sich ein Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Acroleins mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteinstoffen, wie z. B. Kasein, patentieren, welches in der Therapie Verwendung finden soll.

Das Kasein besitzt den Charakter einer schwachen Säure und bildet als solche Salze, welche für Phenolphthalein neutral und gleichzeitig für Lackmus alkalisch reagieren. In

dem Liebrecht und Röhmann geschützten Verfahren handelt es sich nun darum, nicht nur die für Phenolphthalein neutralen Verbindungen des Kaseins mit Kalzium und Natrium, sondern auch sauer reagierende Salze der Alkalien oder Erdalkalien in festem Zustande herzustellen. Es geschieht dies in der Weise, daß man die Azidität des Kaseins zunächst unter Benützung von Phenolphthalein feststellt, in der berechneten Menge Alkali auflöst und die erhaltene Lösung im Vakuum eindampft. Die für Phenolphthalein sauren Verbindungen des Kaseins sind insbesondere für diätetische und ähnliche Zwecke wichtig.

Das Ammoniaksalz und das salzsaure Salz des Kaseins erhält man (D. R. P. Nr. 84.682) direkt in fester Form, indem man über fein gepulvertes, trockenes Kasein Ammoniakgas oder Salzsäuregas leitet, oder das Kasein in solchen Flüssigkeiten, welche weder das freie Kasein noch seine Salze merklich lösen, wie z. B. Alkohol, Äther, Ligroin oder Benzol, suspendiert und es dann mit Ammoniakgas beziehungsweise Salzsäuregas behandelt. Die gebildeten Kaseinsalze stellen weiße, luftbeständige Pulver dar, welche sich in Wasser klar lösen und in Lösung fast geschmacklos sind.

Das D. R. P. Nr. 98.177 betrifft folgende Verbindung: Eine verdünnte, wässerige Lösung von Natriumglyzerinphosphat oder eines anderen glyzerinphosphorsauren Salzes wird mit überschüssigem Kasein bei 30 bis 40° C unter Umrühren zusammengebracht und nach zwölfstündigem Stehen das Filtrat im Vakuum bei 40 bis 50° C eingedampft.

Phosphorsäureverbindung. Man bringt die Lösung des Kaseins in stark verdünnter Phosphorsäure durch ein primäres phosphorsaures Salz zur Ausfällung und befreit den Niederschlag durch Auswaschen mit Phosphatlösung von dem Säureüberschusse. Beispielsweise wird 1 kg lufttrockenes oder eine entsprechende Menge frisch abgepreßtes feuchtes Kasein mit 300 g 25%iger Phosphorsäure in starker Verdünnung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen gelöst. Zu der Lösung wird so lange primäres Alkaliphosphat gegeben, bis die Fällung vollständig und das Filtrat wasserhell ist. Der

Niederschlag wird ausgewaschen und abgepreßt. Er bildet ein Nährpräparat, welches zugleich die medizinische Wirkung der Phosphorsäure besitzt. (D. R. P. Nr. 123.555 vom 11. August 1900. Chemische Fabrik Rhenania, Aachen.)

Herstellung eines kieselsäurehaltigen Kaseinpräparates. Unter den Eiweißkörpern, welche für technische Zwecke in Anwendung kommen, nimmt das Eiereiweiß eine hervorragende Stellung ein, weil dasselbe in der Kälte flüssig ist, jedoch beim Erhitzen derart zur Gerinnung kommt, daß die ganze Eiweißlösung eine gleichmäßig erstarrte Masse bildet, in welcher das Serum miteingeschlossen ist. Beim Vermischen mit Farbstoffen erhält man auf Zeug gleichmäßig gefärbte Überzeuge, welche infolge der Gerinnung des Eiweißes festhaften, wenn das Zeug durch Dampf erwärmt wird. Dieselbe Eigenschaft des Eiereiweißes ist für andere technische Zwecke von Bedeutung. Die natürlichen Eiweißkörper der Milch, das Kasein und das Albumin, gerinnen dagegen derartig, daß das Eiweiß sich zusammenzieht und das Serum ausgeschieden wird; sie sind infolgedessen keine Bindemittel wie das Eiereiweiß.

Der Zweck des Verfahrens von Alex. Bernstein in Berlin (D. R. P.) ist, das Kasein der Milch in eine derartige chemische Verbindung zu bringen, daß dasselbe imstande ist, das Eiereiweiß für technische Zwecke zu ersetzen. Dies kann in folgender Weise erreicht werden: Das aus der Milch ausgeschiedene Kasein wird zunächst nach irgend einem bekannten Verfahren in gelöste Alkalialbuminate umgewandelt, oder es wird das Kasein der kondensierten Milch an Alkalien gebunden. Hierauf fügt man kieselsaures Natron oder Kali hinzu und zersetzt letzteres durch Zusatz einer geeigneten Säure, z. B. Essigsäure oder Phosphorsäure. Das Ausscheiden der voluminösen Kieselsäure gibt der Alkalialbuminatlösung eine gelatinöse Konsistenz. Fährt man mit dem Zusatz der Säure fort, bis die anfänglich stark alkalisch reagierende Flüssigkeit nur noch schwach alkalische Reaktion zeigt, so verwandelt sich die erstarrte Masse wieder in eine Flüssigkeit, welche nun Eigenschaften angenommen hat, die eine Benützung der Flüssigkeit an Stelle von Eiereiweiß in der Technik möglich machen.

Unter Alkalialbuminaten sind hier nicht nur die Verbindungen des Eiweiß mit den eigentlichen Alkalien, sondern auch mit den alkalischen Erden verstanden.

Man verfährt also beispielsweise wie folgt: 100 g Kasein werden mit 650 cm^3 Wasser unter Erwärmen gerührt. Hiezu fügt man 35 cm^3 einer wässerigen Ammoniaklösung von zirka 0·98 spezifisches Gewicht. Das Eiweiß löst sich unter Bildung von Alkalialbuminat schnell auf. Man setzt nach dem Erkalten 35 bis 45 cm^3 einer käuflichen Lösung von kieselsaurem Natron hinzu und zersetzt letztere durch allmähliches Hinzufügen von Essigsäure oder Phosphorsäure. Durch Zusatz der Säure kommt die Flüssigkeit zum Erstarren, wird aber durch weiteren Zusatz von Säure wieder flüssig. Die Lösung hat alsdann wieder schwach alkalische Reaktion. Beim Zusatz von Säure entsteht stellenweise ein Überschuß derselben, bis eine gleichmäßige Verteilung erfolgt ist. Das durch diesen Überschuß dabei stellenweise ausgefällte Eiweiß löst sich aber allmählich bei alkalischer Reaktion der Flüssigkeit wieder auf. Die Herstellung der Natronverbindung geschieht in derselben Weise. In diesem Falle setzt man zu 100 g Kasein nach Vermischung mit heißem Wasser passend 15 g Natriumkarbonat und behandelt weiter wie beschrieben. Die Kalkverbindung des Kaseins erhält man in bekannter Weise, wenn man reines Kasein bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Kalk innig verreibt. Die Menge des Kalkes, welche chemisch gebunden wird, ist nur geringfügig; der Zusatz größerer Mengen muß vermieden werden, da sonst Gerinnung eintritt. Da aber die Kalkverbindungen des Eiweißes an sich sehr zur Koagulierung neigen, so ist es ratsam, nach Herstellung derselben ein anderes Alkali, z. B. Natriumkarbonat, der Lösung zuzufügen. Alsdann setzt man kieselsaures Natron hinzu und zersetzt durch eine Säure.

Diese kieselsauren Kaseinkalkverbindungen nähern sich dem Eiereiweiß in ihren Eigenschaften am meisten, da sie durch Erhitzen erstarren und die erstarrte Masse ebenso widerstandsfähig gegen Laugen ist, wie das erstarrte Eiereiweiß. Die hier beschriebenen Verbindungen unterscheiden sich wesentlich von den Gemischen aus Kasein, Kalk und Wasserglas (D. R. P.

Nr. 60.156); bei diesen Gemengen wirkt das Wasserglas nur durch seine klebende Eigenschaft. Die Kitte werden durch Erhitzen genügend flüssig, um auf Holz aufgestrichen werden zu können und durch Anwendung von Druck können die Hölzer miteinander verbunden werden. Im Gegensatz hiezu sind die hier beschriebenen Produkte in der Kälte dünnflüssig und verdicken sich durch gelindes Erwärmen. Wenn Farbstoff mit den bisher bekannten alkalischen Verbindungen des Kaseins, mit oder ohne Wasserglas vermischt wird, so löst sich die Farbe von dem gefärbten Stoffe durch Wasser wieder ab; bei Verwendung des hier beschriebenen Produktes jedoch können die Farbstoffe durch Dämpfen gefestigt werden, so daß sie gegen Wasser widerstandsfähig sind. Das Produkt kann für die Zwecke der Aufbewahrung bei niedriger Temperatur eingetrocknet werden.

Auf Darstellung von chlorierten und geichzeitig oxydierten Derivaten des Kaseins, sowie von Verbindungen derselben mit Gerbsäure ließen sich Knoll & Co. in Ludwigshafen am Rhein ein Patent erteilen.

Chlorkaseine sind bereits dargestellt worden, indem man Kasein, welches in der nötigen Menge Sodalösung gelöst wurde, mit Chlor behandelte, mit der Vorsicht, daß die bei der Reaktion sich bildende Salzsäure, nachdem saure Reaktion eingetreten war, mit fester Soda neutralisiert wurde. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis eine Probe des Produktes einen genügend hohen Chlorgehalt zeigt. Ferner haben Habermann und Ehrenfeld („Zeitschrift für physiologische Chemie“, Band 32, 1901, Seite 470 und 471) Kasein in alkalischer Lösung mit Kaliumchlorat gemischt, diese Lösung aber dann solange mit gasförmiger Salzsäure behandelt, bis der bei Beginn der sauren Reaktion und damit auch der Chlorentwicklung sich abscheidende Kuchen sich wieder löste. Aus der sauren Zersetzungsflüssigkeit wurde alsdann das Chlorkaseinderivat mit Wasser abgeschieden. Nach diesem Verfahren wird demnach Kasein mit naszierendem Chlor in Gegenwart von Säure behandelt.

Es ist bekannt, daß Alkalihypochlorite in alkalischer

Lösung oxydierend wirken (vgl. Lassar-Cohn, „Arbeitsmethoden", 1902, Band 2, Seite 887, 1. Absatz, 4. Zeile von oben). Es wurde nun gefunden, daß diese auch chlorierend wirken können; so entstehen bei der Behandlung von Kasein in alkalischer Lösung mit Alkalihypochloriten oder mit Chlor in der Wärme oder in der Kälte, vorausgesetzt, daß die Einwirkung der Chlorierungsmittel bei Gegenwart von überschüssigem Alkali stattfindet, beziehungsweise bei Eintritt der sauren Reaktion unterbrochen wird, nicht nur oxydierte, sondern auch gleichzeitig chlorierte Kaseinabkömmlinge. Diese unterscheiden sich von den nach den bereits bekannten Verfahren dargestellten in einigen physikalischen Eigenschaften wesentlich.

Die durch Behandlung einer Lösung von Kasein in z. B. Sodalösung mit Chlor unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhaltenen Chlorkaseine sind löslich in Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser, Säuren und Alkohol verschiedener Stärke. Die nach Habermann und Ehrenfeld und nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Präparate sind ebenfalls in Alkalien löslich, in Wasser und Säuren unlöslich. Beiden ist gemeinsam das Fehlen von Schwefel, beide lösen sich in der Wärme in verdünntem Spiritus; während aber auf Zugabe von hochprozentigem Spiritus zu dieser Lösung das Präparat von Habermann und Ehrenfeld gelöst bleibt, wird das nach dem vorliegenden Verfahren dargestellte gefällt. Außerdem beträgt die Ausbeute des vorliegenden Verfahrens ungefähr 70% vom angewandten Kasein, während nach Habermann und Ehrenfeld nur etwa 5% vom angewandten Kasein in das Chlorderivat übergeführt werden, wenn bei der Chlorierung das Einleiten von Salzsäure bis zur wirklichen Lösung des Kaseins fortgesetzt wird.

Die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Chlorkaseine sind gelbe Pulver, deren Chlorgehalt je nach den Arbeitsbedingungen zwischen 2 bis 8% schwankt; sie sind schwefelfrei, phosphorhaltig und enthalten etwa 12% Stickstoff.

1 kg Kasein wird mit 10 l Wasser angerührt und in 2 l 20%iger Natronlauge gelöst, die Lösung wird dann mit 2 l etwa 10%iger Natriumhypochloridlösung bei 75 bis 80° C

während zwei Stunden behandelt. Nachdem von geringen Mengen Rückstand abfiltriert ist, wird aus dem Filtrat das gebildete Chlorkaseinderivat mit starker Salzsäure abgeschieden. Das Produkt enthält getrocknet etwa 5% Chlor, welches durch Kochen mit Jodkaliumlösung nicht abspaltbar ist; oder eine etwa 70° C heiße Lösung von 1 kg Kasein in 5 l Wasser mit 2 l 35% Natronlauge wird mit gasförmigem Chlor bis zur Bildung eines Niederschlages behandelt. Das entstandene Chlorkaseinderivat wird dann durch Mineralsäure abgeschieden, abfiltriert und mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Es enthält getrocknet etwa 3·5% Chlor.

Es wird eine 30° C warme Lösung von 1 kg Kasein in 10 l Wasser und 2 l 20%iger Natronlauge mit Chlorgas behandelt, bis die anfangs auftretende Gasentwicklung geringer wird. Während der ganzen Zeit muß die Reaktionsflüssigkeit alkalisch gehalten werden. Das entstandene Chlorkaseinderivat wird dann durch Säure abgeschieden, mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Es enthält getrocknet etwa 8% Chlor, welches durch Kochen mit Jodkaliumlösung zum Teil abgespalten werden kann; oder es wird 1 kg Kasein in 10 l Wasser und in 1 l 25%iger Natriumkarbonatlösung bei Wasserbadtemperatur gelöst und mit Chlorgas bei etwa 30° C bis zum Eintritt der sauren Reaktion behandelt. Man scheidet dann mit Mineralsäuren das entstandene Chlorkasein ab, welches nach dem Filtrieren mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird. Es enthält getrocknet etwa 4% Chlor.

Es wurde gefunden, daß diese Chlorkaseinderivate stark fäulnishemmende Eigenschaften besitzen, so daß sie z. B. die Pankreasfäulnis tagelang zu verhindern vermögen. Durch diese Eigenschaften sind sie geeignet, als Antiseptika verwendet zu werden. Ausgezeichnete Darmantiseptika sind besonders die Verbindungen dieser Kaseinderivate mit Gerbsäure, welche gegen den Magensaft in hohem Maße widerstandsfähig, in alkalisch gemachtem Wasser aber leicht löslich sind, so daß die antiseptischen Eigenschaften der Komponenten im Darm zur vollen Wirkung gelangen können. Eine solche Gerbsäurever-

bindung wird beispielsweise erhalten, indem man 1 kg des nach dem obigen ersten Beispiel dargestellten Chlorkaseinderivats in 10 l Wasser unter Zufügen von Natronlauge löst, 10 l einer 10%igen Tanninlösung zugibt und sodann mittels Säuren, auch Gerbsäure selbst, in der Kälte oder Wärme die Gerbsäureverbindung abscheidet, die schließlich gewaschen, getrocknet und gepulvert wird. Auch kann man das Chlorkaseinderivat in verdünntem Spiritus lösen, sodann mit 1 kg Tannin in alkalischer oder wässeriger Lösung behandeln und die Gerbsäureverbindung durch Säuren abscheiden. Schließlich entstehen diese Gerbsäurederivate auch, wenn die nach obigen Beispielen erhaltene alkalische Lauge direkt mit Tanninlösung behandelt und dann mittels Säuren fällt. Die Gerbsäureverbindungen sind gelblich graue, in Wasser und verdünnten Säuren nahezu unlösliche, in Alkalien leicht lösliche Pulver; ihre wässerige Auskochung wird durch Eisenchlorid blaugefärbt und gibt mit Eiweißlösung Fällung. In Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln sind sie in der Kälte unlöslich.

Verbindungen des Kaseins mit Monokalziumphosphat. Saures phosphorsaures Kalzium $Ca(H_2PO_4)_2$, oft auch einbasischer phosphorsaurer Kalk, Monokalziumphosphat, Monokalziumorthophosphat und Kalziumdiphosphat genannt, ist ein äußerst zerfließliches hygroskopisches und infolgedessen sehr unbeständiges Salz. Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet nun ein Verfahren, dieses unbeständige Salz in eine tunlichst beständige und brauchbare Verbindung überzuführen. Und zwar gelingt dies dadurch, daß das saure phosphorsaure Kalzium innig mit Milchkasein vereinigt wird. Bei der Ausführung des vorliegenden Verfahrens wird dieses Salz vorzugsweise in der Form einer Flüssigkeit von Sirupkonsistenz verwendet, und zwar ist es ratsam, das saure Kalziumphosphat in reinem Zustande, das heißt frei von Schwefelsäure zu gebrauchen. Das Milchkasein verwendet man vorzugsweise in feuchtem oder quarkähnlichem Zustande. Dasselbe kann aus gut getrennter Milch mittels irgend einer geeigneten Säure abgeschieden werden und muß alsdann sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen werden, um den Milch-

zucker, die Salze und die gewöhnlich vorhandenen löslichen Verunreinigungen zu entfernen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich ungefähr wie folgt: Zu 100 Gewichtsteilen saurem phosphorsaurem Kalk von Sirupkonsistenz werden ungefähr 15 Teile Milchkasein zugefügt, und diese beiden Substanzen innig miteinander vermischt durch Mahlen derselben zwischen Mühlsteinen oder in irgend einer anderen geeigneten Art. Sind dieselben vollständig miteinander vermischt, so bilden dieselben eine flüssige oder halbflüssige Masse von gleichmäßiger Konsistenz. Diese Mischung wird alsdann auf irgend eine geeignete Weise getrocknet, z. B. bei einer niedrigen Temperatur im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck auf einer Fläche, welche bei richtiger Temperatur erhitzt wird. Das getrocknete Produkt kann alsdann zu einem feinen Pulver vermahlen werden. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung ist praktisch beständig und nicht hygroskopisch und kann als saurer Bestandteil von Backpulvern und für andere Zwecke Verwendung finden, wie Hatmaker in seinem Patent behauptet.

Rizinusöl-Kaseinpräparat wird hergestellt, indem man durch Zusatz von Essigsäure aus 1 l Magermilch das Kasein fällt und etwas preßt, so daß es nicht mehr wie 70% Wasser enthält. Hiezu gibt man 5 cm³ 10%ige Sodalösung, 40 g Milchzucker und 80 g Rizinusöl.

Die Herstellung von Kaseinlösungen.

Bei der Verwendung von Kasein, beziehungsweise dem mehr oder weniger frischen, weichen und auch mitunter stark wasserhaltigen Käsestoff (Topfen, Quark, Siebkäse usw.) zu verschiedenen Präparaten, die immer darauf begründet sind, das an sich in Wasser nicht lösliche Kasein in Lösung zu bringen, so daß es entweder eine teigige, gelatinöse oder flüssige Gestalt annimmt, werden verschiedene chemische Agentien angewendet und richten sich dieselben entweder nach der Art des herzustellenden Präparates oder sie werden von gewissen Gesichtspunkten aus gewählt. So ist es beispielsweise sehr einfach, frischen Käsestoff mit einer Lösung von Kalkhydrat in

Wasser bei einer Temperatur von 14° R vollständig zu einer klaren, hellfarbigen, opalisierenden Masse oder Flüssigkeit zu gestalten, die hohes Klebevermögen aufweist und den mannigfachsten Zwecken dienen kann. In allen Fällen wird aber bei der Lösung selbst, beziehungsweise bei den zur Lösung erforderlichen Substanzen (stets alkalischen), der größere oder geringere Säuregehalt (sei es aus der natürlichen oder künstlichen Ausfällung des Kaseins entstanden) eine gewisse Rolle spielen und auf den Verbrauch an lösenden Mitteln zumindest einen gewissen Einfluß haben. Wie bei allen derartigen Löseprozessen ist auch hier darauf Wert zu legen, von dem Lösemittel — auch Aufschließungsmittel genannt — nicht mehr in Anwendung zu bringen, als eben gerade erforderlich ist; Überschüsse derselben haben stets Nachteile im Gefolge, wie beispielsweise bei Anstrichzwecken dienenden Kaseinlösungen die Veränderung dieser oder jener Körperfarbe, die nicht von Haus aus als widerstandsfähig gegen Alkalien zu bezeichnen sind. Im allgemeinen geht die Lösung des Kaseins unter Umrühren und Stehenlassen durch einige Zeit, allenfalls unter Beihilfe von Wärme ziemlich leicht und schnell vor sich, doch gibt es auch Kaseinsorten, die sich als schwer- oder unlöslich erweisen. Hiezu gehören Kaseinsorten, denen absichtlich sogenanntes Buttermilchkasein hinzugesetzt ist, um dieses einer Verwertung zuzuführen und davon 5 bis 10, eventuell auch mehr Prozente davon enthalten; ein derartiger Zusatz ist natürlich eine nicht zu billigende Verfälschung, ganz ebenso wie der Zusatz von Natriumsulfat oder rohem Sulfat, deren Preis wesentlich niedriger ist, als der von brauchbarem Kasein.

Auch die Art der Erzeugung des Kaseins ist für manche Verwendungszwecke nicht außer acht zu lassen und es wird angegeben, daß mit Lab gefälltes Kasein beispielsweise für die Seifenfabrikation als Füllmittel unverwendbar sei. Für Zwecke der Buntpapierfabrikation wird Kasein als besonders vorteilhaft bezeichnet, welches mit geringen Mengen eisen- und bleifreier Schwefelsäure aus süßer Magermilch ausgefällt wurde.

Unter den für die Lösung von Kasein praktisch in Ver-

wendung stehenden Mitteln nennt beispielsweise Dr. L. Reuter („Seifensieder-Zeitung“ 1907) als das beste, wenn auch teuerste Mittel den Borax, der Kasein ohne jegliche Zersetzung aufzulösen vermag. Borax ist schon seit vielen Jahren als Lösungsmittel in Gebrauch, ebenso auch Salmiakgeist, der namentlich dort vorgezogen wird, wo sich das Lösungsmittel nach dem Auftragen rasch verflüchtigen soll (Verleimungen). Borax ist aber jedenfalls auch jenes Mittel, welches keine ungünstigen Einwirkungen im Gefolge hat, da seine alkalische Reaktion kaum nennenswert ist. An Stelle von Borax wurde in einem amerikanischen Patent als Neuheit die Verwendung von „Alkali und Borsäure“ angeführt. Wo das Kasein in trockenem Pulver zur Anwendung kommen soll und nur einer entsprechenden Wassermenge bedarf, um in Lösung gebracht zu werden, können natürlich nur solche Materialien zur Aufschließung kommen, welche sich in Wasser ganz oder teilweise lösen und in dem Gemisch dann auch lösend auf das Kasein einzuwirken vermögen. Hieher gehören Borax, Ätzkalkhydrat und andere Alkalien, bei deren Wahl darauf Rücksicht zu nehmen ist, daß durch Einwirkung von Feuchtigkeit, wie beim Lagern in feuchten Räumen eine vorzeitige Aufschließung des Kaseins verhindert wird.

Die Verwendung von Natriumphosphat ist ebenfalls schon vor längerer Zeit in Vorschlag gebracht worden. Der Gebrauch von Ätznatron wird als verwerflich bezeichnet, da leicht eine Dunkelfärbung und Zersetzung des Kaseins eintritt, welche sich auch im Auftreten von Ammoniakgas erkennen läßt. Weiterhin wird angegeben, daß auch die einer älteren Zeit entstammende Verwendung eines Gemisches von Soda und Borax (7 Teile Soda auf 2 Teile Borax und 100 Teile Kasein) weder eine gute, noch eine haltbare Lösung herzustellen gestattet; die Lösung geht in kürzester Zeit, im Sommer schon mitunter nach wenigen Stunden in Zersetzung über und verbreitet einen höchst widerwärtigen Geruch. Die Ursache dieser Zersetzung soll die Soda sein, welche ebenso wie das Ätznatron eine Zerlegung des Kaseins hervorruft; die geringe Menge Borax, die die Mischung enthält, vermag diese Zersetzung nicht hintanzuhalten.

Die mit Borax hergestellten Kaseinlösungen sind auch auf längere Dauer haltbar, schimmeln nicht und zersetzen sich nicht, sie trocknen wohl ein, aber sie bleiben trotzdem gebrauchsfähig; dagegen sind Lösungen mit Ammoniak begreiflicherweise nur beschränkte Zeit haltbar, schimmeln und zersetzen sich endlich ebenso, wie auch die mit Kalkhydrat bereiteten Präparate. Dort, wo von diesen Haltbarkeit verlangt wird, ist die Beigabe eines Konservierungsmittels (Karbolsäure) ganz unerläßlich. Auch Wasserglas ist zur Herstellung von Lösungen beziehungsweise Kaseinpräparaten, insbesondere für Anstrichzwecke herangezogen worden und hat sich in einzelnen Fällen auch ganz gut bewährt; es ist aber zu bemerken, daß das für diese Präparate zu verwendende Kasein absolut säurefrei sein muß, da sonst Kieselsäure ausgefällt wird. Man wird daher gut tun, solche Lösungen durch Zugabe geringer Mengen eines Alkalis (am besten Kalkhydrat) zu neutralisieren.

Alle mittels Alkalien hergestellten Kaseinlösungen weisen die Eigenschaft auf, sich mit begrenzten Mengen von fetten Ölen (Leinöl und Leinölfirnis) vermischen zu lassen. Sie bilden Emulsionen, die in dünner Schichte hart und fest auftrocknen und gegen die Einwirkung der Nässe genügend widerstandsfähig sind, so daß sie zu Außenanstrichen auf jedem Material — selbst auf Metallen — gebraucht werden können. Alle Kaseinlösungen müssen, um zu kleben, eine gewisse Konsistenz (mindestens rahmartig) besitzen und trocknen dann an der Luft zu einer festen Schichte aus, der eine etwas größere Widerstandsfähigkeit als jener tierischer Leime usw. zukommt; in dickerer Schichte ist der stets nur schwach glänzende Überzug aber spröde, springt selbst von der Unterlage ab (besonders beim Biegen) und bedarf, um diese Fehler zu beheben, eines angemessenen Zusatzes von Glyzerin oder Glykose, also wasseranziehender Substanzen.

Ungeachtet der hervorragenden Binde- und Klebefähigkeit der Kaseinlösungen in der Anwendung als Farbebinde- oder Klebemittel ist es bisher nicht allenthalben möglich gewesen, tierischen Leim in gewissen Verwendungen (in der Tischlerei, in der Papierindustrie, in der Schuhfabrikation und anderen) vollwertig zu ersetzen.

Über die Löslichkeit getrockneter Kaseinschichten wird in der „Seifensieder-Zeitung“ 1912 noch folgendes ausgeführt: Je nach dem Lösungsmittel, welches zum Lösen des Kaseins in Anwendung gebracht wurde, ist die trockene Schichte entweder leichtlöslich oder schwerlöslich, bisweilen aber auch ganz unlöslich. Die Löslichkeit richtet sich nach der Wasserlöslichkeit des angewendeten Lösungsmittels. Die Natron-, Kali- und Ammonverbindungen der Kohlensäure und der Phosphorsäure bedingen als Lösungsmittel eine leichte Löslichkeit. Etwas schwerer löslich ist schon eine getrocknete Kaseinschichte, die von einem Kaseinpräparat herrührt, das durch Borax gelöst ist, noch leichter aber geht die Lösung von statten, wenn die Hydroxyde des Kali oder Natrons verwendet worden sind. Dagegen bewirkt die Anwendung des flüchtigen kaustischen Ammoniaks, das während des Trocknens verflüchtigt; des Hydroxydes des Bariums (Barithydrat) und des Kalziumoxydes, die bei Luftzutritt in wasserunlösliche Verbindungen mit Kohlensäure übergehen, daß das Kasein in wenigen Tagen vollständig unlöslich wird. Mit Formaldehyd geht das Kasein ebenfalls eine unlösliche Verbindung ein, welche Eigenschaft zum Unlöslichmachen von Anstrichen oder Verleimungen und zur Herstellung hornartiger Körper (plastischer Massen) ausgenützt wird. Die Gerbsäure (Tannin) fällt das Kasein aus seinen Lösungen aus. Durch entsprechenden Zusatz von Schellack-Boraxlösung wird die Kaseinschichte nach dem Eintrocknen ebenfalls unlöslich, leider hat das Kasein aber die unangenehme Eigenschaft, die wässerigen Harzlösungen zu verdicken. Es wäre die Kaseinlösung, wenn sie mit einer entsprechenden Menge der Schellack-Boraxlösung versetzt wird, zu dickflüssig, so daß sie sich nicht weiter verarbeiten läßt. Infolgedessen verträgt das Kasein nur verhältnismäßig kleine Mengen von Schellack-Boraxlösung.

Im allgemeinen sollen stets nur ein Lösungsmittel, nur in Ausnahmsfällen deren zwei in Anwendung kommen und auch davon nur soviel, daß sich die Lösung gegen Phenolphthalein gerade neutral verhält. Beim praktischen Arbeiten stimmt bei guten Kaseinsorten diese Theorie mit der Praxis überein. Als Reagenz wird Lackmuspapier gebraucht, ein kleiner Überschuß

der Lösungsmittel, mit Ausnahme von Kali- oder Natronlaugen bei Kaseinlösungen zum Leimen feiner Papierarbeiten, bei denen ein Überschuß des Ätzalkalis ein Durchschlagen und Gelbfleckigwerden verursachen kann, ist vorteilhaft, da die Kaseinlösungen dadurch haltbarer werden, beziehungsweise der Bildung von Schimmelpilzen vorgebeugt wird. Dies gilt namentlich bei kleinen Überschüssen von Borax, Ammoniak und, wenn die Kaseinlösung nicht als Klebemittel für feinere Papierarbeiten verwendet werden soll, auch von der Natronlauge.

Eine Beigabe eines Konservierungsmittels ist bei Kaseinlösungen, die längere Zeit aufbewahrt werden sollen, oder als Handelsprodukt in Verkehr kommen, notwendig, da namentlich mit kohlensaurem Natron bereitete Lösungen recht bald verderben. Von den am besten wirkenden Konserviermitteln wäre zuerst das Phenol (Karbolsäure) zu erwähnen, das man im reinsten Zustande verwendet. Noch besser eignet sich das synthetische Phenol wegen seiner fast vollständigen Geruchlosigkeit. Der Geruch des reinen Phenols ist entschieden erträglicher als der Kresolgeruch, welcher stets den Hauptbestandteil der nicht ganz reinen Karbolsäure ausmacht. Auch der schwächere Phenolgeruch läßt sich durch ein geeignetes Geruchkorrigens, beispielsweise eine spirituöse Auflösung von Piperonal (Heliotropin), wenn nicht ganz decken, so doch stark abschwächen. Von weiteren Konservierungsmitteln ist das Salol (oder dessen Fabrikationsrückstände), salizylsaures Natron und Thymol noch zu nennen.

Die Kaseinlösungen sollen in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden und die mit Ammoniak, Ätzbarit und Ätzkalk hergestellten unter luftdichtem Verschlusse lagern.

Vorschriften für Kaseinlösungen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Alkalilösliches Kasein .	20	20	20	25	20	20	15	18
Wasser	80	80	65	70	77	70	—	60
Borax	2 bis 3	1 bis 3	—	—	—	—	—	—
Salmiakgeist 20%ig . .	—	0·5	1·6	—	—	—	—	—
20%ige Ätznatronlauge aus 125° Ätznatron .	5	—	—	5	—	—	—	6
Ammoniaksoda . . .	—	—	—	—	3	—	—	—
Wasserglas von 38/40° Bé	—	—	—	—	—	—	35	14
20%ige Ätzbaritlösung .	—	—	—	—	—	10	—	—

Wenngleich die hier angegebenen Verhältnisse der Praxis entnommen sind, dürften sie doch nicht für alle Kaseinsorten unbedingt zutreffend sein, aber es wird nach den Angaben nicht schwer fallen, jeweils die geeigneten Mengenverhältnisse des Lösungsmittels herauszufinden. Mit den ätzenden Lösungsmitteln erhält man im allgemeinen dünnflüssigere Lösungen.

Die in vorstehendem angegebenen Lösungen eignen sich zu verschiedenen Zwecken; so die Lösungen 1 und 2 in der Buntpapierfabrikation, wo sie kurz vor dem Gebrauch noch mit einigen Prozenten Formaldehyd (behufs Unlöslichmachens) versetzt werden. Sollen diese Lösungen in der gleichen Industrie für Lackierzwecke (glanzgebend) dienen, so werden sie entsprechend mit Wasser verdünnt. Die Lösung Nr. 3 ist als Klebemittel, namentlich in der Schuhindustrie, bestimmt oder als Schusterpappersatz. Die Lösung Nr. 4 ist ein gewöhnlicher Kaseinleim des Handels. Lösung Nr. 5 eignet sich für Kartonnagen- und andere Klebarbeiten in der Papierindustrie, wozu auch die beiden ersten Lösungen dienen können. Die Lösung Nr. 6 eignet sich besonders als Farbenbindemittel zu Anstrichzwecken, die nach dem Trocknen wasser- und luftbeständig sein sollen, dagegen ist solche für leichte farbige Überzüge in der Buntpapiererzeugung nicht geeignet, da durch die Umsetzung des Ätzbarits in Bariumkarbonat die untere Ausfärbung einen weißen Beschlag erhält. Die Lösung Nr. 7 wird als Kaseinwasserglaskitt zum Zusammenkleben (Kitten) von zerbrochenen Glas- und Porzellangegenständen verwendet. Das Bindemittel ist noch mit einem indifferenten Material, wie Kaolin, Kreide oder Erdfarbe zu mischen, damit die Kittung nach dem Austrocknen nicht zu stark schwindet. Die zuletzt angeführte Lösung wird insbesondere als Klebemittel gebraucht, alle Lösungen lassen sich allgemein als Klebemittel benützen.

Das mit irgend einer lösenden Substanz aufgeschlossene Kasein allein oder in Vermischung mit Farbekörpern (als Leim und Anstrichfarbe) besitzt wohl eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Feuchtigkeit beziehungsweise Wasser, aber diese Widerstandsfähigkeit ist nicht so groß, daß von einer unbedingten Wasserfestigkeit gesprochen werden könnte.

Dieser Übelstand, der sich in einzelnen Verwendungen unangenehm fühlbar macht, wurde durch verschiedene Nachbehandlungen zu beseitigen versucht.

Man läßt auf die betreffenden Gegenstände, die mit Kaseinlösungen gestrichen worden sind, Formaldehyd einwirken, sei es in flüssiger oder in gasförmiger Form; besonders gute Ergebnisse sollen erreicht werden, wenn das hiebei verwendete Kasein schon bei der Herstellung durch Säuren oder mittels Salzen in die unlösliche Modifikation überführt worden war.

Nach Dunham (Verein. Staaten-Patent Nr. 695.198) läßt sich Unlöslichkeit auch erzielen durch Hexamethylentetramin. Man gibt zirka 15 Teile Borax zu etwa 85 Teilen gewöhnlichem käuflichem Kasein, löst das Gemisch in annähernd 100 Teilen Wasser und setzt der Lösung ungefähr 15 Teile Hexamethylentetramin zu, läßt die Flüssigkeit abdunsten und unterwirft das Produkt in trockenem Zustande der Einwirkung der Wärme und Feuchtigkeit.

Bei der Herstellung plastischer Massen oder auch bei anderen Verwendungen des Kaseins wird dieses mit Trioxymethylen vermischt. Durch die hiedurch bewirkte langsame Zersetzung des Kaseins bildet sich Formaldehyd, welches das Kasein unlöslich, fäulnisfest und unzersetzbar in der ganzen Masse macht.

Mal- und anstrichtechnische Verwendungen.

Allgemeines über Kasein-Anstrichfarben.

Die Kaseinfarben, welche unter verschiedenen Namen flüssig oder teigförmig im Handel vorkommen, enthalten entweder nur Kasein als Bindemittel oder sind teilweise auch mit anderen sonst zum Anstrich benützten Substanzen, wie Leinöl, Leinölfirnis, Harzen, Petroleum, vermischt, um besondere Effekte erzielen zu lassen. Ferner — und dies sind in letzter Zeit die hauptsächlichsten — gibt es solche, welche in Pulverform von den Fabriken geliefert, Kasein und Alkali in trockenem Zustande enthalten. Hier geht erst beim Vermischen mit Wasser,

um die zum Anstrich taugliche Flüssigkeit zu erhalten, das Alkali in Lösung über, und diese letztere wirkt nun lösend auf das Kasein ein.

Die mittels der Kaseinfarben in der einen oder anderen Form gemachten Anstriche trocknen, wie alle Wasserfarbenanstriche, matt auf, entsprechen also den Anforderungen an Glanzlosigkeit, welche bei Ölfarben leider nicht ohne Beeinträchtigung der Haltbarkeit möglich ist; der Anstrich erhält ferner unter dem Einfluß der Luft eine gewisse Festigkeit, läßt sich nicht, wie bei Kalkfarben, abwischen, besitzt auch an der Luft einige Dauerhaftigkeit, aber dort, wo er dauernd der Nässe ausgesetzt ist oder wo heftiger Regen anschlägt, also an der Wetterseite, wird er doch schon in viel kürzerer Zeit schadhaft als der Ölfarbenanstrich. Dagegen besitzen alle Kaseinfarbenanstriche den Vorzug schnellen Trocknens und der leichten Verarbeitbarkeit, ohne eine Grundierung der Unterlage zu bedürfen.

Trockene Kaseinfarben.

Als Kaltwasserfarben, Fassadefarben, waschbare Anstrichfarben, wetterfeste Farben usw., oft mit fremdklingenden Beinamen, bezeichnet man pulverförmige Farben, denen die Eigenschaft zukommt, kurze Zeit hindurch in Wasser von gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur eingeweicht und dann weiter mit Wasser bis zur Streichfertigkeit verdünnt, auf Mauerwerk, Verputz, Holz, Leinwand usw. Anstriche zu liefern, welche matt und gleichmäßig auftrocknen, sich nicht als Mehl abwischen lassen, gegen zufälliges Benetzen mit Wasser unempfindlich sind, und selbst gegenüber den Atmosphärilien eine gewisse Widerstandsfähigkeit besitzen, so daß sie beispielsweise vom Regen nicht allzu schnell abgewaschen werden. Sie sind außerdem billig, lassen sich in jedem gewünschten Farbentone herstellen, stehen aber hinsichtlich der Dauerhaftigkeit gegen Ölfarben zurück; dagegen haben sie wieder den Vorzug, keine besondere Grundierung beim Anstriche zu erfordern, sofort glanzlos zu trocknen und nicht, wie die Ölfarben, die Poren des Mauerwerks zu verlegen, also luftdurchlässig zu sein. Das

Einweichen der Farben in kaltem Wasser bezweckt, das in dem Gemisch vorhandene, wasserlösliche Bindemittel aufzuquellen, Salze und ähnliche Verbindungen zu lösen, damit beide bei weiterem Verdünnen mit Wasser vollkommen in Lösung gehen, gleichzeitig aber auch die letzteren chemische Wirkungen äußern können. Neben dem Bindemittel enthalten die Farbenpulver dann noch Mineralsubstanzen (weiße Kreide, Porzellanerde, Ton, Kalziumhydrat, auch Gips, Talkum usw., welche die Hauptmasse ausmachen und beim Auftrocknen decken, sowie ferner Körperfarben, um die gewünschte Nuance zu erzielen. Die letzteren, die bei hellen Farben nur wenige Prozente der Gesamtmenge betragen, müssen vollkommen kalk- und alkalienbeständig sein, so daß z. B. ein aus Berlinerblau und Chromgelb gemischtes Chromgrün nicht verwendbar ist; außerdem aber sollen auch möglichst reine Farben benützt werden.

Alle sogenannten Kaltwasserfarben fußen auf Bindemitteln, die ihre Güte und Verwendbarkeit bedingen, und kommen als solche in erster Linie Eiweißstoffe tierischer Natur, insbesondere Kasein in Betracht, welches durch Alkalien in Lösung gebracht und dann durch Einwirkung der Luft im Anstrich unlöslich gemacht wird.

Am besten bewährt und die größte Verbreitung haben die mit der Basis von Kasein hergestellten Farben. Das Ausgangsmaterial bildet das im Handel vorkommende technische Kasein in Pulverform, welches, in dem entsprechenden Verhältnisse mit Kalkhydrat gemischt, in Anwendung kommt.

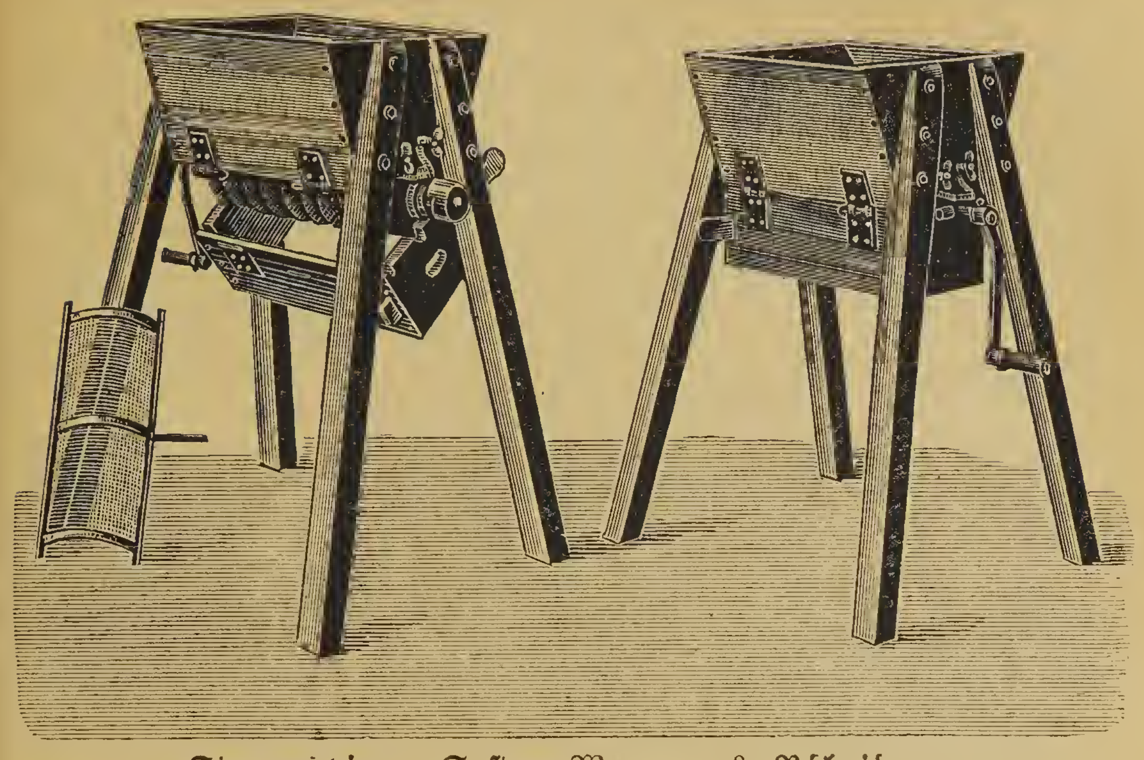
Bei all diesen pulverigen Anstrichfarben, welche mit kaltem Wasser zu einer streichfertigen Flüssigkeit, einer Tünche, angemischt werden sollen, ist natürlich in erster Linie der Gehalt an Kasein so zu bemessen, daß Körperfarbe und Füllmittel, welch letztere ja auch zur Nuancierung dienen, vollständig gebunden werden. Würde man zu wenig von den Bindemitteln nehmen, so hätte der Anstrich nicht jene Haltbarkeit, die von ihm verlangt wird; er würde sich nicht nur unter der Beeinflussung der Niederschläge (Regen, Schnee ꝛc.) nicht halten, sondern er ließe sich auch mit der Hand wegwischen und würde abfärben. Dagegen verursacht ein Zuviel an Bindemitteln sehr leicht

Spuren, das heißt Streifen im Anstrich, und es kann außerdem Loslösen (Abblättern, Abspringen) im Gefolge haben. Da nun die Füllmittel sehr verschiedene Mengen an Bindemitteln zu ihrer Befestigung erfordern, so muß diesem Umstande sehr wohl Rechnung getragen werden. Ähnlich verhält es sich mit den Körperfarben, die, spezifisch schwerer oder leichter, mehr oder weniger Bindemittel erfordern. Bei Mischungen, welche Kalkhydrat oder Alkalien oder alkalisch wirkende Substanzen enthalten, müssen die Farbkörper ihren Farbenton behalten und dürfen sich nicht verändern. Eine wesentliche Rolle spielt die innige Vermischung der pulverigen Substanzen. In 100 Teilen einer solchen Mischung sind verhältnismäßig wenig bindende Substanzen enthalten, und doch müssen dieselben vollkommen gleichmäßig in der Mischung enthalten sein. Wäre dies nicht der Fall, so könnte es vorkommen, daß in einer größeren Partie einer solchen Mischung zu viel, in einer anderen zu wenig Bindemittel enthalten sind, und es würde sich dieser Fehler später beim Anstrich bemerkbar machen. Es ist daher auf eine sehr sorgfältig vorgenommene Vermischung aller Bestandteile großer Wert zu legen. Eine solche wird durch folgendes Verfahren am leichtesten und schnellsten erreicht.

Zunächst bringt man das Bindemittel und die Körperfarben in Pulverform in die in Abb. 9 und 10 dargestellten Siebmaschinen. Diese von der Firma Werner & Pfleiderer in Cannstadt hergestellte Maschine besteht aus einem Holzkasten oder einem anderen Behälter, in welchem eine Anzahl steilgängiger Bürsten, welche zusammen eine Walze bilden und genau in das halbrunde Sieb passen, arbeiten. Das Material wird von oben hineingeschüttet und durch die Drehung der Bürsten mitgenommen. Alle weichen Klumpen werden zerdrückt und fallen mit der gesiebten Ware unten aus der Maschine heraus. Alle harten Klumpen und etwaiger Abfall werden durch eine besondere Öffnung seitlich aus den Maschinen entfernt. Die Leistung dieser Maschinen ist, je nach der Größe, 50 bis 1500 kg pro Stunde.

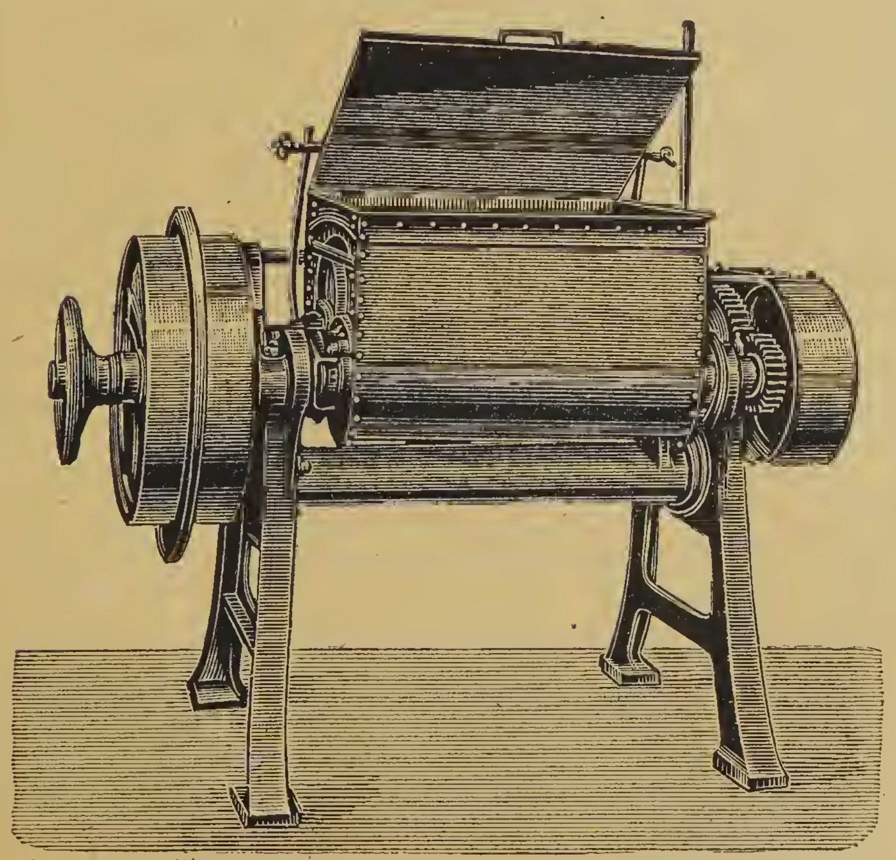
Nach durchgeführtem Mischen und Sieben wird das Pulver behufs gleichmäßiger Mischung in die „Universal"-Mischmaschine von Werner & Pfleiderer (Abb. 11) gebracht.

Abb. 9 und 10.



Siebmaschinen, System Werner & Pfleiderer.

Abb. 11.



„Universal"-Mischmaschine mit zwei Geschwindigkeiten.

Da es sich bei den Kaltwasserfarben um Mischungen mehrerer verschieden schwerer Pulver handelt, so wählt man Maschinen mit zweierlei Geschwindigkeiten, nämlich mit langsamerem und raschem Gange. Der rasche Gang wirkt in diesem Falle in der Art eines Desintegrators, indem Klümpchen oder größere Körnchen zerschlagen werden und so eine gründliche Durcheinanderarbeitung der Substanzen erzielt wird.

Man kann demnach bei Anwendung dieser Maschine die vorher beschriebene Siebmaschine unter Umständen entbehren.

Herstellung der Kaltwasserfarben.

I.

Bei der Bereitung verfährt man in folgender Weise:

10 kg alkalilösliches Kasein,
10 „ Kalkhydrat aus Marmorkalk,
80 „ Schlämmkreide,
100 g Borax und
200 bis 250 g Ultramarin (nur für Weiß)

werden in eine Farbensieb- und Mischmaschine gebracht und innig miteinander vermengt.

Alle Bestandteile gelangen nur in feinst pulverisiertem Zustande zur Verwendung, wodurch leichte Aufschließung gewährleistet ist. Das Kalkhydrat, Kalziumhydroxyd $Ca(OH)_2$, wird in Form eines feinen, weißen Pulvers erhalten, indem man Stücke reinen, gebrannten Marmorkalkes in einem Porzellangefäß mit etwa ein Drittel des Gewichtes Wasser übergießt. Die Verbindung des Wassers mit dem Kalk zu Hydrat erfolgt unter Erhitzung und Verbreitung eines schwach laugenartigen Geruches. Der entstandene gelöschte Kalk ist in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren oder womöglich gleich zu verarbeiten.

Hinsichtlich der Herstellung der Kaltwasserfarben in verschiedenen Farbentönen ist zu bemerken, daß die Beimischung von Erdfarben oder sogenannten „kalkechten" Farben sowohl bei der Bereitung, als auch vor dem Gebrauche an Ort und Stelle erfolgen kann. Als Kalkfarben dienen: Antimongelb,

Barytgelb, Barytweiß, Beinschwarz, Chromgrün, Chromorange, Englischrot, grüne Erde, Kadmiumgelb, Kobaltblau, Kobaltgrün, Marsbraun, Neapelgelb, Ocker, Pariserschwarz, Satinober, Schweinfurtergrün, Terra di Siena, Ultramarin, Umbra, Vandyckbraun und Zinkweiß. Falls die Farbenbeimischung gleich bei der Fabrikation erfolgt, muß das Gewicht der Schlämmkreide um jenes der zugesetzten Farbe verringert werden. Z. B.:

10 kg alkalilösliches Kasein,
10 „ Kalkhydrat,
40 „ Schlämmkreide,
40 „ Ocker.

Borax wie früher, Ultramarin keines.

Die Mischung muß vollständig gleichmäßig sein, wovon man sich durch einige Anstrichproben leicht überzeugen kann, wird sofort in gut schließende, mit Papier ausgestattete Kisten verpackt und auf diese Weise kann das Pulver lange Zeit an trockenen Orten aufbewahrt werden, ohne in seiner Beschaffenheit Veränderungen zu erleiden.

Die Herstellung der Anstrichfarbe aus der pulverförmigen Substanz ist eine ziemlich einfache, doch erfordert auch sie eine gewisse Aufmerksamkeit, wenn das Resultat ein gutes sein soll. Die Bereitung der streichfertigen Farbe, welche in jedem reinen und fettfreien Gefäß vorgenommen werden kann, geschieht folgendermaßen: Zu 100 Gewichtsteilen Pulver werden unter fortgesetztem Umrühren in kleinen Quantitäten 50 Teile Wasser zugeschüttet und die entstehende Masse so lange durchgerührt, bis sie einen gleichmäßigen, knollenfreien Brei bildet. Auf diesen Brei gießt man nun ein wenig Wasser, damit die Oberfläche desselben gerade davon bedeckt ist, und läßt diesen Farbansatz zirka $^3/_4$ Stunden stehen. Hierauf verrührt man die Masse neuerdings und setzt nach und nach so lange Wasser zu, bis die Konsistenz einer streichfertigen Ölfarbe erreicht ist. Die nunmehr gebrauchsfertige Farbe soll für den Anstrich von rauhen Flächen etwas dünner gehalten werden, während sie als Ölfarbenersatz zum Anstrich glatter Flächen dicker bereitet werden kann. Mit dem Anstrich muß

nun möglichst gleich begonnen werden, da die Kalkfassadefarben in verhältmäßig kurzer Zeit abbinden und schon nach zwölf Stunden ihre Bindekraft vollständig einbüßen.

Um dem Verderben fertiger Farbenmischungen vorzubeugen, also Verlusten zu begegnen, soll nicht mehr Farbe auf einmal zubereitet, als am selben Tage noch verarbeitet werden kann. Sollte sich nach längerem Stehen im Gefäß eine Farbhaut an der Oberfläche bilden, so ist dieselbe zu entfernen. Will man der im Originalzustande weißen Farbe eine andere Färbung verleihen, so rührt man die entsprechende Erd- oder kalkechte Farbe mit Wasser zu einem Brei an, und setzt denselben unter beständigem Umrühren der dick zubereiteten Kaltwasserfarbe (Ansatzfarbe) zu, bis die Mischung vollständig gleichmäßig gefärbt erscheint. Auch in diesem Falle sind Strichproben empfehlenswert.

Solide und reine Streichflächen sind Hauptbedingungen für einen sicheren und zufriedenstellenden Erfolg. Da der Anstrich auf jedem festen Untergrund, wie Kalk-, Gips- und Zementverputz, ferner auf Ziegel, Stein, Holz und Metallen, sowie auf Leinwand 2c. ohne weiteres haftet, so genügt eine bloße Reinigung der Flächen von Staub und Schmutz, um mit dem Anstrich sofort beginnen zu können. Man bediene sich hiezu nur reiner und fettfreier, jedoch schon einigermaßen abgearbeiteter Pinsel oder Bürsten, da sich dieselben zum Verteilen der Farbe am vorteilhaftesten eignen. Die Farbe wird satt aufgetragen und sodann nach allen Richtungen hin dünn verstrichen, wodurch einerseits eine gute Verbindung mit dem Untergrunde, anderseits aber egaler, fleckenloser Anstrich erzielt wird. Im übrigen verfährt man wie beim Ölfarbenanstrich, und rührt die Farbe während des Streichens öfters um.

Das Trocknen des Anstriches geht rasch vor sich, derselbe ist bereits nach 36 bis 48 Stunden waschbar und wetterbeständig. Seiner Elastizität wegen läßt er sich lackieren, bemalen und schablonieren. Auf fester Streichfläche reißt er auch nicht und springt nicht ab; sind dagegen alte Kalk- und Leimfarbenanstriche vorhanden, so müssen dieselben früher ab-

gekratzt werden. Bei Ölfarbenanstrichen, die keine losen Stellen zeigen, ist dies jedoch nicht erforderlich.

Um dem mattweißen Anstrich für Innenräume Hochglanz zu verleihen, wird er mit flüssiger Wachs-Terpentinmischung bespritzt und diese nach dem Antrocknen gebürstet.

II.

Ein als Mineralfassadefarbe im Handel erhältliches Produkt beruht auf einer mineralischen Basis in Verbindung mit einem Bindemittel. Letzteres besitzt die Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein und nach erfolgtem Anstrich an der Luft zu oxydieren und absolut unlöslich zu werden, wodurch ein wasserdichter Anstrich mit den Vorzügen der Ölfarbe an Waschechtheit und Wetterfestigkeit gebildet wird. Die Farbe selbst bildet ein weißes oder farbiges Pulver, dessen Basis aus Magnesiumsilikat oder Talk besteht, welchem das Bindemittel im Verhältnis von 10:90 beigegeben ist. Außerdem ist es angängig, 20 Teile Kalk, 70 Teile Kreide und 10 Teile des Bindemittels zu verwenden, doch können diese Verhältnisse auch verändert werden. Das Bindemittel wird aus Kasein und Kalk hergestellt. In der vorbezeichneten Mischung einer Basis mit dem Bindemittel kann jede beliebige Körperfarbe aufgenommen werden.

Grundfarben:

Rot: Bolus, gebrannte Siena, Pompejanischrot;
Gelb: Ocker, Indischgelb, Neapelgelb;
Grün: Grüne Erde, grünes Ultramarin;
Blau: Ultramarinblau, Bergblau, Kalkblau;
Schwarz: Frankfurterschwarz, Pariserschwarz.

Mischfarben:

Olive: 49 Kreide, 25 Ocker, 6 Rebenschwarz;
Grau: 60 Kreide, 18 Frankfurterschwarz, 2 Ultramarinblau;
Rosa: 60 Kreide, 20 gebrannte Siena;
Lila: 55 Kreide, 10 roter Bolus, 15 Ultramarinblau.

Um die Mineralfassadefarbe streichfertig zu machen, verfährt man wie folgt: Auf 2 Gewichtsteile Farbe gibt man

1 Gewichtsteil kaltes Wasser, das man in dünnem Strahl unter dauerndem Umrühren in die Farbe einbringt. Die Mischung wird so lange gerührt, bis ein knollenfreier Brei entsteht, den man eine halbe Stunde lang der Ruhe überläßt. Danach wird noch soviel Wasser vorsichtig hinzugesetzt, bis die Konsistenz der Farbe einer streichbaren Ölfarbe gleichkommt. Für rauhe Flächen nimmt man eine dünnflüssigere, für glatte Flächen eine dickflüssigere Farbe. Nach der Beschaffenheit der zu streichenden Farbe nimmt man zu 1 kg trockener Farbe 2 bis 2½ l Wasser, womit 6 bis 12 m² Wandfläche gestrichen werden können.

Die mit Mineralfassadefarben hergestellten Anstriche sind wetterfest, emailleartig hart und lassen sich schon am dritten Tage abwaschen und auch unmittelbar bemalen, ebenso kann darauf schabloniert und lackiert werden. Durch diese Eigenschaften eignen sich die Farben als bester und billigster Anstrich für Fassaden, Innenräume der Wohnhäuser, Bahnhöfe, Schulen, Kirchen und Hallen, für Zement, Stein, Holz und Ziegel, jedoch nicht für Eisen.

Die Mineralfassadefarben sind trotz ihrer ziemlichen Wetterfestigkeit porös, behindern daher keineswegs die Luftzirkulation und infolge ihrer günstigen Eigenschaften finden sie sowohl für Fassaden als auch für Innenräume von Wohngebäuden, Fabriken, Krankenhäusern ꝛc., ferner zum Anstrich von Holz, Zement u. dgl. häufig Anwendung.

III.

Eine für Wandanstriche brauchbare Farbe erhält man nach folgender Vorschrift:

45	Gewichtsteile	Kasein in Pulver,
20	"	Kalkhydrat,
150	"	Kaolin,
300	"	geschlämmte Kreide,
5—20	"	Körperfarbe, je nach dem zu erzielenden Farbenton.

Mischungsverhältnisse für Steinfarbentöne sind etwa folgende:

Auf je
100 Teile Grundmasse
3 „ Ocker, französisch, hell oder dunkel,
2 „ Chromgelb,
$1^1/_2$ „ Kasselerbraun

oder jede der nachbenannten Farben einzeln oder in Mischung genommen.

$1^1/_2$ Teile Engelrot,
$1^1/_2$ „ Rebenschwarz,
2 „ Graphit,
4 „ Chromgrün (kalkecht),
4 „ Steingrün,
2 „ Ultramarin.

Streichfertige Kaseinfarben.

I.

Frische Käsemasse (Topfen, Quark, Siebkäse) aus sauer gewordener Milch wird 15 Minuten lang in einem gut emaillierten oder glasierten Gefäß gekocht, auf ein Sieb gebracht, mit hartem (kalkreichem) Wasser wiederholt ausgewaschen, um sie von jeglichen sauren Anteilen zu befreien. Das so behandelte Kasein wird in ein Tuch geschlagen und so weit ausgepreßt, daß es nur noch feucht bleibt. In diesem Zustande versetzt man es mit einem Viertel seines Gewichtes gebranntem Kalk, den man mit dem dreifachen Gewichte Wasser gelöscht hat, worauf man noch die mit Öl oder Wasser gemischten beziehungsweise verriebenen Farben zusetzt. Man kann mit der erhaltenen Farbe Stein, Gips, Zink anstreichen, will man aber dieselbe auf Holz auftragen, so hat man noch ein Zehntel Leinöl hinzuzusetzen. Ist die Anstrichmasse zu dick, so verdünnt man sie mit Öl oder Wasser.

II.

17 Teile ungelöschter Kalk, 7 Teile gebrannter Gips, 6 Teile Bleiweiß und 8 Teile frisch abgetropfter Käse-Quark. Den Kalk läßt man durch Besprengen mit oder Eintauchen

in Wasser zerfallen, rührt ihn auf einer Steinunterlage mit Käse zusammen, bringt den gebrannten Gips und das Bleiweiß hinzu, reibt die Masse auf einem Reibstein mit Wasserzugabe an, bis sie zu einem Brei geworden ist. Zur Verarbeitung verdünnt man die Masse mit Wasser. Die Masse bindet in kurzer Zeit, ist dann unauflösbar und nicht zum Anstrich brauchbar. Man darf daher nur soviel bereiten, als man in ganz kurzer Zeit verarbeiten kann.

III.

1 Teil englischer Romanzement, 2 Teile geschlämmter Scheuersand, 1 Teil frischer Käsestoff (Quark) und $^3/_4$ Teile Magermilch werden tüchtig miteinander verrührt, dabei aber nie mehr Material genommen, als man in einer Stunde verarbeiten kann. Auch ist während des Anstreichens die Masse unausgesetzt zu mischen, weil sich sonst der Sand auf dem Boden abgesetzt, und die Farbenschichte ist dünn und glatt aufzutragen. Sobald der erste Anstrich trocken geworden, läßt man einen zweiten folgen. Im Sommer trocknet derselbe rasch und hält so fest wie Stein. Hierauf streicht man die so vorbereiteten Hölzer, die eine senkrechte Stellung haben, einmal mit einem mit Erdfarbe versetzten Firnis an. Hölzer, welche eine schräge Richtung haben, müssen zweimal mit dem Firnis angestrichen werden; solche, die horizontal liegen und außerdem dadurch besonders leiden, daß sie betreten werden, auch dreimal.

Für gehobelte Bretter wird mit gleich gutem Erfolge nachstehende Mischung gebraucht: 2 Teile englischer Romanzement, 1 Teil frischer Käse und $^1/_4$ Teil Buttermilch gut durcheinander gerührt und nur so viel vorrätig gemacht, als man in kurzer Zeit verstreichen kann. Zu all diesen Verwendungen muß der Romanzement noch volle Kraft besitzen.

IV.

Die Bereitung teigförmiger Kaseinfarben geschieht wie folgt:
200 Gewichtsteile Kasein werden mit
40 Gewichtsteilen Kalkhydrat (zu Pulver gelöschtem Kalk, der noch durch ein feines Sieb getrieben wird) in einer

Mühle innig gemischt. Diesem Kaseinkalk wird nun eine mit Wasser angerührte Körperfarbe einverleibt, so daß ein ziemlich dicker Brei entsteht, der mittels Farbreibmaschine verrieben und in dicht schließende Büchsen verpackt wird.

Als Körperfarben eignen sich für Weiß: Zinkweiß, Lithopon, Blanc fix, Schwerspat.

Gelb: Ocker, Indischgelb, Neapelgelb.

Braun: Alle braunen Erdfarben.

Schwarz: Elfenbeinschwarz, Rebenschwarz, Ruß.

Rot: Mennige, Eisenrot, Indischrot, Krapprot.

Blau: Ultramarinblau, Kobaltblau, Smalte.

Grün: Grünerde, Kobaltgrün, Chromoxydgrün ꝛc.

V.

Zur Darstellung eines Bindemittels für Farben werden 32 Teile Topfen (Siebkäse) mit 32 Teilen Wasser von $14\frac{1}{2}^0$ R gut angerührt und der Brei zur weiteren Mischung und Verfeinerung durch ein Metallsieb gedrückt. In den mit Wasser verrührten Käse bringt man nach und nach unter beständigem Umrühren Kalkhydrat, welches wie folgt bereitet wurde: Gut gebrannter Kalk wird mit Wasser von $14\frac{1}{2}^0$ R nach und nach abgelöscht, so daß er zu einem feinen Pulver zerfällt. Von diesem Pulver werden 0·75 Teile mit $3\frac{1}{2}$ Teilen Wasser gemischt, fein verrieben und durch Fließpapier filtriert. Das Ganze ist nach diesem Zusatz dick, und erst durch fortgesetztes Rühren tritt eine gewisse Klärung und mit dieser auch die richtige Konsistenz ein. Zu 50 kg Bindemittel werden nachstehende Farben zugesetzt.

Für Schwarz: 13 kg Kienruß.
„ Gelb: 10 kg Chromgelb.
„ Kreide: 32 kg Kreide.
„ Feines Weiß: 35 kg Bleiweiß.
„ Rot: 16 kg Zinnober.
„ Billiges Rot: 60 kg Engelrot.
„ Blau: 8 kg Berlinerblau, 4 kg Bleiweiß.
„ Grün: 14 kg Bleiweiß, 21 kg Chromgrün.
„ Ocker: 12 kg Ocker.

Kaseinwasserglasfarben.

Die Wasserglasfarben allein bieten den Ölfarben gegenüber an und für sich zwar mannigfache Vorteile, doch sind diese bisher stets in Hinblick auf die Schwierigkeiten, welche ihre Bereitung und Anwendung mit sich bringt, in den Hintergrund gedrängt worden. Zu diesen letzteren sind namentlich die geringe Auswahl von Farben und das häufige Verwittern gemachter Anstriche zu zählen; Umstände, deren Beseitigung bisher trotz aller aufgewendeten Mühe nicht gelingen will. So können bis nun von allen Farben nur folgende mit Wasserglas zu Anstrichen verwendet werden:

Ultramarinblau, Smalte für Blau;

Chromsaurer Baryt, Uranoxyd, Ocker für Gelb;

Kienruß, Knochenschwarz, Graphit für Schwarz;

Grünes Chromoxyd, grünes Ultramarin, Kobaltgrün für Grün;

Rote Eisenfarben für Rot;

Caput mortuum, gebrannte Terra di Siena, braunes Manganoxyd für Braun, und machen dieselben in Verbindung mit Wasserglas dieses nicht gerinnen.

Bleiweiß, Zinkweiß, schwefelsaurer Baryt für Weiß können nur in geringen Mengen und unmittelbar vor dem Gebrauche mit Wasserglas zusammengebracht werden.

Chromrot für Orange;

Chromrot, Minimum für Rot verändern das Wasserglas zwar etwas weniger rasch, aber immerhin so rasch, daß sie nur beschränkt angewendet werden können.

Kaseinwasserglas ist jedoch geeignet, das allzu rasche Erstarren gewisser Farben, so namentlich des Bleiweiß, hintanzuhalten, und ist dessen Darstellung eine ziemlich einfache. Man reibt frischgepreßten Käse (Quark, Siebkäse, Topfen) mit Wasserglas zu einer gleichmäßigen Masse an und fügt dann nach und nach das übrige Wasserglas unter fortwährendem Reiben hinzu.

I.

1. Blau: 5 kg Kaseinwasserglas, 3 kg Ultramarinblau.
2. Gelb: 5 kg Kaseinwasserglas, 5 kg Ocker.

3. Schwarz: 8 kg Kaseinwasserglas, 3 kg Knochen- (Elfenbein) schwarz.

4. Grün: 5 kg Kaseinwasserglas, 11 kg Chromgrün.

5. Rot: 5 kg Kaseinwasserglas, 4 kg Engelrot.

6. Braun: 5 kg Kaseinwasserglas, 4 kg braunes Manganoxyd.

7. Weiß: 5 kg Kaseinwasserglas, 5 kg Zinkweiß.

8. Grau: 5 kg Kaseinwasserglas, 5 kg Zinkweiß, 0·25 kg Ruß; oder: 6 kg Kaseinwasserglas, 5 kg Zinkweiß, 0·25 kg Ruß, 0·50 kg Ultramarin.

II.

Als Kaseinsilikatfarbe wird eine Verbindung von Kasein mit Kali- oder Natronwasserglas und Erdfarben bezeichnet. Man löst zu diesem Zwecke das Kasein in Kali- oder Natronlauge auf, und fügt sodann die Wasserglaslösung nebst entsprechenden Mengen von Infusorienerde unter Umrühren hinzu, bis die entstehende, graubraune Masse eine vollständig homogene geworden ist. Durch Zusatz von kalkechten Farben (bis zu 10%) kann die Kaseinsilikatfarbe abgetönt werden. Dieselbe eignet sich zum äußeren und inneren Anstrich auf Stein, Backstein, sowie frischen und trockenen Kalk- oder Zementputz. Auch in sehr nassen Räumen kann man sie vorteilhaft anwenden. Ebenso können mit dieser Silikatfarbe, welcher man Asbest oder andere feuerbeständige Substanzen beimischt, äußere Anstriche auf Holz, Leinwand &c. leicht und billig ausgeführt werden.

Die Mischung von Kasein mit Wasserglas hat eine langsame Verkieselung der Fläche im Gefolge, so daß die vollständige Erhärtung des Anstriches nicht, wie bei den gewöhnlichen Silikatfarben, schon in einigen Stunden, sondern erst nach zwei bis drei Tagen eintritt. Es ist dies jedenfalls auf eine Verbindung des Kaseins mit dem Kali oder Natron des Wasserglases zurückzuführen. Soll die Kaseinsilikatfarbe elastischer gehalten sein, so empfiehlt es sich, zugleich mit der Wasserglaslösung auch eine kleine Menge Wasserglaskomposition (das ist verseiftes Wasserglas) beizufügen. Zur Erzielung eines höheren Glanzes dient eine Lösung von Schellack in Wasserglas.

III.

Eine widerstandsfähige, gut trocknende Farbe erhält man nach folgendem Verfahren:

10 Gewichtsteile Wasserglas werden mit 25 Gewichtsteilen Kasein unter Druck erhitzt, erkalten gelassen, wobei sich eine teigartige Masse bildet, während etwa 10 Gewichtsteile flüssiges Kaseinwasserglas am Boden verbleiben. Dieses flüssige Kaseinwasserglas wird mit 0·2 Gewichtsteilen kohlensaurer Magnesia und 0·1 Gewichtsteil Borax versetzt, worauf man noch 0·15 Gewichtsteile Zinkoxyd und genügend Kalk und Erdfarben als Deckfarben sowie 0·3 Gewichtsteile Natronphosphat hinzufügt. Zum Anstrich wird die Masse mit abgekochtem Wasser verdünnt.

Kaseinfirnisölfarbe und -Bindemittel.

Das Kasein besitzt ein gutes Emulgierungsvermögen für Fettstoffe in wässerigen Lösungen. In schwach alkalischer Lösung wird das Emulgierungsvermögen noch erhöht. Durch den Ölgehalt gewinnt das Kaseinfarbbindemittel an Haftvermögen, Elastizität und Widerstandsfähigkeit. Der Anstrich trocknet glänzender als die bloße Kaseinlösung ein, ist aber undurchsichtig, so daß er für farblose Überzüge nicht taugt. Von den Ölen kommen nur trocknende oder mittels Trockenstoffen präparierte in Betracht. Sollen die Kaseinölemulsionen, gleich ob mit oder ohne Farbstoffe, am Lager gehalten werden, so soll die Kaseinlösung nicht mittels Kalkhydrat bereitet werden, da sonst dieses mit dem Öl eine Kalkseife bildet, wodurch das Anstrichmittel keine glatten Überzüge liefert. Am besten eignet sich dazu eine Kaseinboraxlösung, die durch Konservierungsmittel vor dem Verderben, dem die Kaseinemulsionen besonders stark unterliegen, geschützt ist.

I.

Eine solche Kaseinlösung läßt sich (nach „Seifensieder-Zeitung“, Jahrg. 1916) auf folgende Art bereiten. In einem emaillierten oder hölzernen Gefäße werden 10 kg alkalilösliches Kasein mit 25 l Wasser übergossen und über Nacht quellen ge-

lassen. Abgesondert sind in einem sauberen Kessel in 60 l heißem Wasser 1 kg Borsäure, 2·5 kg Borax und ½ kg kohlensaures Ammoniak zu lösen. Man setzt diese Lösung unter Umrühren dem aufgequollenen Kasein zu und fährt mit dem Umrühren solange fort, bis eine gleichartige Lösung entstanden ist. Die Borsäure hat die Aufgabe, konservierend zu wirken.

Der Kaseinlösung werden je nach dem Verwendungszweck 5 bis 25% Leinöl oder Leinölfirnis unter Durchrühren beigemischt. Sie stellt sodann das bekannte Kaseinfarbenbindeöl dar. Bei Herstellung von ölhaltigen Kaseinfarben pflegt man so zu verfahren, daß man die Farbkörper mit Leinöl oder Firnis zu einer pastösen Masse vermahlt, sodann bis zur streichfertigen Konsistenz mit Kaseinlösung verdünnt. Bei dickflüssigen Kaseinlösungen kann die Verdünnung durch Wasser- oder Terpentinölzugabe geschehen.

II.

Zur Herstellung von Kaseinölfarben bereitet man sich zunächst einen Kaseinfirnis und setzt diesem in Öl geriebene Farben in entsprechenden Mengen zu. Diese Kaseinölfarben eignen sich, weil glanzlos, besonders zu Fassadenanstrichen, für Eisen- oder andere Metallanstriche und auch für Leinwand. Am vorteilhaftesten bringt man den Kaseinanstrich auf Häuserfassaden an, da man hiezu den Firnis in größerer Menge anfertigen und flott verarbeiten kann, und die hergestellten Anstriche schon in wenigen Stunden trocken sind; sie gehen mit dem unterliegenden Mörtel eine Verbindung ein, und diese bedingt ihre Haltbarkeit.

Die dickflüssigen Mischungen werden noch mit der nötigen Menge Kaseinfirnis verdünnt, so daß sie sich gut streichen lassen, und dann wie eine Ölfarbe möglichst gleichmäßig aufgestrichen. Der Anstrich trocknet sehr schnell, schon innerhalb einer Stunde, und nach Verlauf einiger Stunden kann bereits eine zweite Farbenlage gegeben werden. Das rasche Trocknen der Kaseinfarben ist ein außerordentlicher Vorteil gegenüber den Ölfarben, da man auch bei ungünstiger Witte-

rung und Jahreszeit streichen kann, ohne das Wegwaschen oder Abblättern der gemachten Anstriche befürchten zu müssen; ferner sind die Anstriche vollkommen geruchlos, während den Ölfarbenanstrichen auch noch nach längerer Zeit der Firnis- und Terpentinölgeruch anhaftet.

Auf Holz kann man in gleicher Weise die Farbenaufträge bewerkstelligen, nur muß man, damit solches gedeckt erscheint, drei bis vier Farbenschichten auflegen, dann kann darüber geflädert und lackiert werden, wie über jeden gewöhnlichen Ölfarbenanstrich.

Eisenanstriche können nur mit Kaseinölfarben ausgeführt werden, da die reinen Kaseinfarben auf dem Metalle nicht gut haften; zu ihrer Ausführung muß das Eisen so wie bei den Ölfarbenanstrichen gut vom Roste gereinigt und die Farbenlage so dünn als möglich gegeben werden. Da die Farben verhältnismäßig rascher trocknen, ist man störenden Einflüssen weniger ausgesetzt, doch muß auch auf sie Rücksicht genommen werden, damit sich die Farben nicht ablösen und abblättern, wodurch der ganze Zweck des Anstriches verfehlt wäre.

1. Schwarz: 50 kg Kaseinfirnis, 15 kg Schwarz in Öl gerieben.

2. Gelb: 50 kg Kaseinfirnis, 25 kg Chromgelb in Öl gerieben.

3. Kreide: 50 kg Kaseinfirnis, 30 kg Kreide in Öl gerieben.

4. Bleiweiß: 50 kg Kaseinfirnis, 50 kg Bleiweiß in Öl gerieben.

5. Rot: 50 kg Kaseinfirnis, 50 kg Zinnober in Öl gerieben; oder: 100 kg Kaseinfirnis, 50 kg Engelrot in Öl gerieben.

6. Blau: 40 kg Kaseinfirnis, 50 kg Berlinerblau in Öl gerieben.

7. Grün: 50 kg Kaseinfirnis, 50 kg Chromgrün in Öl gerieben.

8. Ocker: 110 kg Kaseinfirnis, 50 kg Ocker in Öl gerieben.

III.

Aufgeschlossener Käsestoff erlangt durch Zusatz von flüchtigen Substanzen, wie Terpentin, Petroleum, Benzin ꝛc. die Fähigkeit, sehr rasch zu trocknen. Bereitet man daher unter Zusatz von Öl oder Balsam eine Kaseinlösung und verdünnt dieselbe mit Petroleum, so erhält man ein nicht nur rasch trocknendes, sondern sehr elastisches Bindemittel.

Verreibt man 8 kg dieses Bindemittels mit etwa 10 kg Zinkweiß, Kremserweiß, Lithopone o. dgl., so erhält man eine für äußere und innere Anstriche auf Holz und Metall sehr geeignete helle Farbe. Es ist hiebei bemerkenswert, daß durch die Verdünnung mit Petrolenm oder Benzin ꝛc. die Bestandteile der Farbe tief in das Holz und in die feinsten Fugen des Eisenwerkes eindringen, ohne die Luftzirkulation aufzuheben. Ferner wird dadurch auch das Eisen vor Rost und infolge der antiseptischen Wirkung des Petroleums, das Holz vor Fäulnis und Pilzbildungen geschützt. Während durch ammoniakalische Ausdünstungen die Ölfarbe sehr bald unschön und zerstört wird, widersteht diese Petroleum-Kaseinfarbe den genannten Einflüssen. Sie trocknet leicht und wird mit der Zeit nicht dunkel. Auch der Geruch des Petroleums macht sich nicht lange bemerkbar.

An Stelle des Petroleums können übrigens auch Benzin, Terpentinöl, Naphtha, Xylol und ätherische Öle, wie Spicköl ꝛc., verwendet werden. Es empfiehlt sich, dieser Farbe bei äußeren Arbeiten auf Holz und Mauerwerk etwas Leinöl zuzusetzen und stark zu verdünnen, damit die Bestandteile der Farbe möglichst tief eindringen.

Die Anwendung dieses rasch trocknenden Kaseinanstriches ist an Stellen, die durch mechanische und atmosphärische Einflüsse oder Mauerfeuchtigkeit viel zu leiden haben, besonders vorteilhaft.

IV.

Seit längerer Zeit finden sogenannte Distemperfarben, in dicker Pastenform mit einem Bindemittel angerieben, Verwendung. Sie werden vom Verbraucher streichfertig mit Wasser

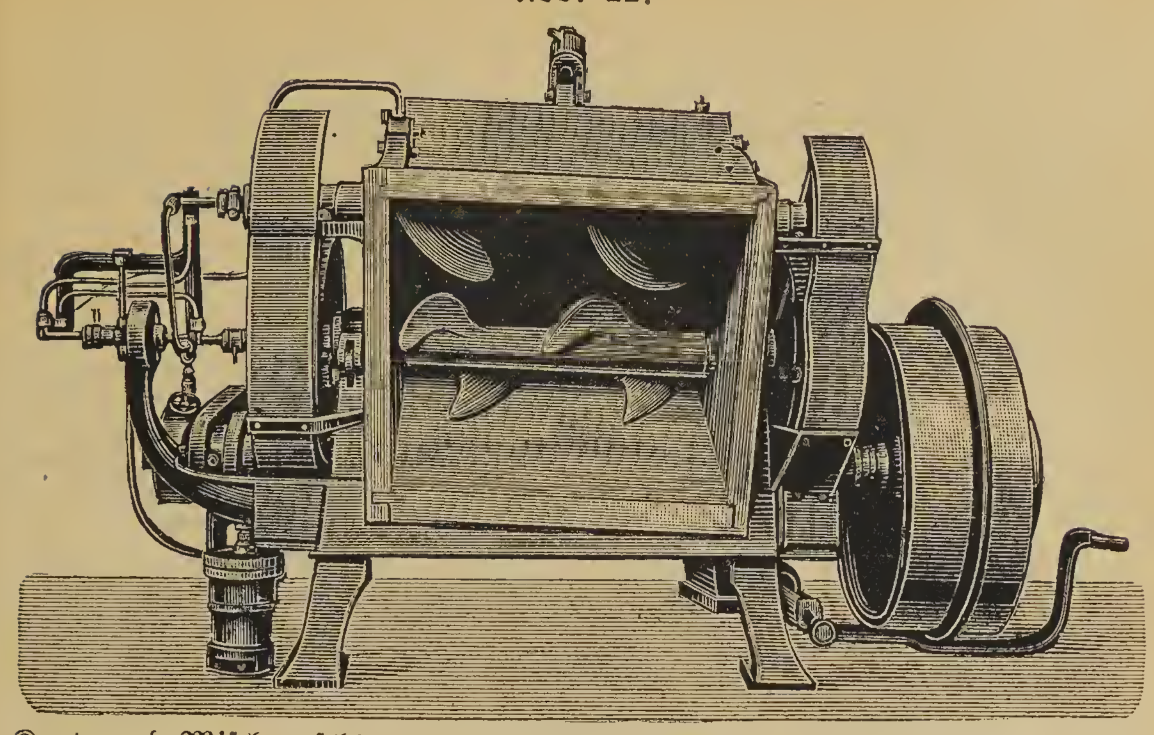
angerührt, trocknen matt auf und sind nach einigen Tagen fest und waschbar. Die genannten Farben sind nichts weiter als die bekannten Kaseinfarben in Teigform, nur daß sie noch einen kleinen Zusatz von hellstem Leinölfirnis bekommen. Ein derartiges Produkt wird ((nach „Seifensieder-Zeitung", 1915) z. B. hergestellt, indem man 17 Teile Kasein mit 50 Teilen Wasser anreibt und mehrere Stunden lang quellen läßt, worauf noch eine Mischung von 3 Teilen Salmiakgeist technisch 0·890 (28° Bé) in 30 Teilen Wasser hinzuzurühren ist, bis ein fester Teig entsteht. Diesen vermischt man dann mit zu Pulver zerfallenem gelöschtem Kalk und feinst gemahlener Schlämmkreide zu gleichen Teilen und reibt diese Grundfarbe auf einer Walzenmaschine oder Trichtermühle fein an, nachdem kurz vorher der Grundfarbe noch Leinölfirnis, und zwar 10 bis 15% des verwendeten Kaseins zugesetzt wurde. An Stelle von Kasein und Wasser kann man auch Quark nehmen, es empfiehlt sich in diesem Falle statt 3 Teilen Ammoniak 5 bis 6 Teile davon zu verwenden. Sollte die Farbpasta nach dem Mahlen zu dick sein, so ist noch etwas Wasser hinzuzusetzen. Gefärbt wird die betreffende Grundfarbe je nach gewünschter Nuance mit reinen Erdfarben.

V.

Eine wetterbeständige Farbe nach einem amerikanischen Verfahren besteht aus einer Mineralbase, wie z. B. Talk oder Schlämmkreide, einem Gemenge von Vaselin mit einem Pflanzenöl, z. B. Maisöl und einem Bindemittel tierischer Abstammung, wie Kasein oder Leim in alkalischer (ammoniakalischer) Lösung unter Zusatz von Kalziumoxolat, Borsäure und Formaldehyd. Zur Darstellung dieser Farbmischung erhitzt man das Gemenge von Vaselin und Pflanzenöl, bis das Vaselin vollständig geschmolzen und mit dem Öl gemischt ist und setzt dann der Mischung die gepulverte Mineralbase und das Bindemittel zu.

Zur Bereitung der Anstrichfarbe eignet sich vorteilhaft eine Knet- und Mischmaschine wie Abb. 12 zeigt.

Abb. 12.



Knet- und Mischmaschine mit heizbarem Trog. (Werner & Pfleiderer.)

VI.

Aus einer Mangan enthaltenden Lösung von Kasein soll nach H. Lebon ein Farbenbindemittel hergestellt werden. Die Verhältniszahlen der Mischung sind in Gewichtsteilen 3 Manganoxyd, 10 Kolloidstoff, 1·5 Alkali, 15 Kalziumkarbonat, 10 Zinkoxyd, 1 Alkohol von 90%, 1 bis 3 antiseptisches Öl, 1 Borsäure mit je nach den Umständen wechselnden Mengen Wassers. Man behandelt zunächst das Kolloid mit dem Alkali, löst bei 25° C in filtriertem Wasser und mischt dann Farbkörper und Antiseptika hinzu. Die Masse ist als Grundfarbe verwendbar und trocknet hart auf.

VII.

Als Farbenbindemittel wird eine Kaseinölemulsion in der „Seifensieder-Zeitung", Jahrg. 1914, angeführt, welche nachstehende Zusammensetzung zeigt:

28	Teile	Leinöl, geblasenes,
34	„	Kasein,
42	„	tierischer Leim,
21	„	Borax, kristallisiert,
490	„	Wasser,
28	„	Terpentinöl.

Der Leim wird in Wasser aufquellen gelassen (über Nacht) und dann unter mäßigem Erwärmen der Borax gelöst und das Kasein eingetragen; wenn sich alles gelöst hat, wird das Leinöl zugefügt und nach dem Abkühlen das Terpentinöl eingerührt.

VIII.

Nach dem patentierten Verfahren von Lorenz & Cie. wird ein wasserbeständiges Bindemittel wie folgt hergestellt:

Karnauba- oder Montanwachs oder ein Gemenge beider werden mit oder ohne Zusatz von Stearin oder Ammoniak bis zur Erlangung einer teigigen Masse verseift, dann mit einem pulverigen Gemisch aus Kasein und Borax innig gemengt, worauf die Masse mit üblichen Öl- und Firniszusätzen durchfeuchtet und schließlich getrocknet und vermahlen wird, um ein lagerfähiges, von wässerigen Farblösungen leicht aufnehmbares Endprodukt herzustellen.

IX.

Verhältnismäßig neu sind die als Farbenbindemittel in Anwendung kommenden „Ölemulsionen", die neben gewissen Mengen trocknenden Öles Wasser enthalten, aber derart homogen sind, daß auch bei längerem Lagern derselben eine Trennung von Öl und Wasser, beziehungsweise wässeriger Flüssigkeit nicht eintritt. Das Gleichgewicht dieser mittels mechanischer Vorrichtungen (Emulsionen) hergestellten Mischungen wird noch durch Alkalien, Seife, Stärke und Kasein unterstützt. Für die Bereitung eines solchen Farbenbindemittels mit Kasein werden zu 100 Teilen Kasein 10 bis 25 Teile einer 1 bis 10%igen Seifenlösung und darauf 20 bis 25 Teile gelöschter Kalk zugesetzt. Das Gemisch wird sorgfältig geknetet, bis es eine ganz homogene Masse geworden ist. Dann setzt man 26 bis 40 Teile Terpentinöl nach und nach zu und soviel Wasser, bis die Masse dieselbe Konsistenz wie Firnis aufweist. Soll sie länger haltbar bleiben, so wird etwas Ammoniak zugesetzt, damit der Kaseinkalk nicht ausfällt. Dieses Ersatzmittel ist wesentlich billiger als Firnis und trocknet so schnell, daß damit angeriebene Farben gleich hintereinander zweimal aufgetragen werden können.

X.

Ein Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und wässerigen oder festen Anstrichmasse, die nach dem Auftragen auf die Streichfläche einen weißen, dauernd wetterbeständigen harten Anstrich liefert, hat sich Andre Brunstein in Hamburg schützen lassen. Bei diesem Verfahren mischt man Albuminate, Kasein usw. mit Kalziumhydroxyd, Kreide und soviel Wasser, bis ein dicker Brei entsteht, in den ein schwacher Luftstrom geblasen wird, bis die dickliche Masse flüssig geworden ist und sich ein schwacher Geruch nach Ammoniak zeigt. Nun setzt man der Masse chloriertes, bromiertes oder jodiertes Öl zu und reibt entweder mit Kreide trocken oder verdünnt mit Wasser. Zur Chlorierung der Öle schüttelt man Chlorwasser kräftig mit dem Öl. Zwecks Bromierung oder Jodierung wird das Öl mit spirituöser Brom- oder Jodlösung geschüttelt und der Spiritus dann abgetrieben. Man soll nach diesem Verfahren eine Anstrichmasse von großer Haltbarkeit selbst im flüssigen Zustande erhalten, welche sehr wetterbeständige weiße Anstriche liefert und sich mit Mischfarbe beliebig mengen läßt.

Lackpräparate aus Kasein.

I.

Nach Dr. Hugo Kühl wird Kasein und Kresol mit Druck erhitzt. Es entstehen Verharzungsprodukte von technischer Verwendungsmöglichkeit, die Lösung von Kasein in Kresol ist eine chemische, beide Stoffe bilden eine im Überschuß von Kresol lösliche Verbindung. Man erhitzt die Kresolkaseinverbindung in Kresol mit 40 bis 50 Gew.-Proz. einer 40%igen Formaldehydlösung der Lösung im Autoklaven mit, beziehungsweise ohne Zusatz von wenig Pottasche unter Dampfdruck auf 3 beziehungsweise 5 Atm., je nachdem Lackprodukte oder widerstandsfähige Kunstharze hergestellt werden sollen. Zur Darstellung der Lösung von Kaseinkresol in Kresol kann man wie folgt verfahren: 1. Körniges Rohkasein wird mit der doppelten Menge Rohkresol übergossen und aufgequellt, das Produkt

dann direkt oder nach Zusatz weiterer Mengen Kresol verwendet. 2. Das gekörnte Rohkasein läßt man mit Leinölsäure übergossen 24 Stunden stehen, gießt nach dem Erkalten ab und läßt das Rohkasein mit Kresol quellen. 3. Feingepulvertes Rohkasein mischt man innig mit Kaseinkresol und Formaldehyd und erhitzt im Autoklaven. Das Kasein wirkt hauptsächlich als Kontakt- beziehungsweise Kondensationsmittel, auch als Füllstoff und liefert beim Erhitzen im Autoklaven auf 3 Atm. Druck spritlösliche Produkte. Das Wesentliche der Erfindung besteht in der Kondensation der Reaktionsmassen im Autoklaven unter Anwendung eines Dampfdruckes von über 110°. Man erhält hiedurch spritlösliche Produkte und Kresolkaseinfirnisse. Beispiele: 1. 250 g Kornrohkasein läßt man in 500 g Kresol gleichmäßig vorquellen, verarbeitet die Masse mit 400 g Formalin und erhitzt auf 3 Atm. im Autoklaven 10 Minuten lang. Dann läßt man abkühlen. Das Produkt läßt sich mit Spiritus sofort zu Firnis verarbeiten. 2. 250 g feines Kasein werden mit 1500 g Kresol und 500 g Formalin vermischt und im Autoklaven auf 3 Atm. erhitzt. Man erhält in Spiritus leicht lösliche Produkte. Die nach den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Massen liefern Firnisse, die einen glänzenden Anstrich ermöglichen, der Lack erhärtet bald und besitzt desinfizierende Eigenschaften. Die Spirituslösungen ergeben mit alkoholischer Zelluloidlösung Lacke für die Kunstlederindustrie, sie sind sehr zähe und biegsam.

II.

Wenn eine alkoholische Harzlösung mit ammonikalischer Kaseinlösung gemischt wird, so entsteht ein einen hochglänzenden Anstrich liefernder Lack, der allerdings schwach getrübt ist, wenn zu seiner Herstellung Handelskasein verwendet wird. Weder langes Stehenlassen, noch Filtration oder Zusatz klärender Stoffe beseitigen diesen Übelstand. Es wurde gefunden, D. R. P. Nr. 200.919, daß sich solcher Lack leicht in einen völlig durchsichtig klaren und einen trüberen Teil trennen läßt, wenn man ihn einige Zeit unter 0° abkühlt.

Politurpräparate aus Kasein.

I.

Die Politurgrundbeize besteht aus einer Lösung von Quark in Salmiakgeist, am besten 100 bis 200 g Quark auf 1 l Salmiakgeist. Diese Lösung kann mit jeder Farbe gemischt werden und wird wie Leimfarbe auf die fertig gearbeiteten Hölzer aufgetragen. Die Beize bringt die Masern und den Charakter des betreffenden Holzes wirkungsvoll heraus, treibt die Holzporen nicht auf, rauht die Oberfläche nicht auf, läßt sie glatt und sauber, wirkt aber gleichzeitig porenfüllend, bildet in der obersten Holzschichte und auf der Holzoberfläche eine feste undurchdringliche Schichte, welche bewirkt, daß der Lack nicht ins Holz schlägt.

Die Anwendung dieser Beize soll infolge ihrer das Holz härtenden Eigenschaft besonders vorteilhaft sein beim Polieren von Weichhölzern, beispielsweise Fichte, Linde, Weißtanne.

II.

Zur Herstellung eines Polierschleifgrundes werden 5 Teile des aus geronnener Milch gewonnenen Kaseins mit 1 Teil frisch gelöschtem Kalk versetzt und fein verrieben; diese Mischung wird darauf durch ein feines Sieb getrieben und unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Dünnflüssigkeit verrührt, worauf dann, zur Erhaltung der Dünnflüssigkeit, eine geringe Menge von Äther hinzugefügt wird. Dieser nach H. Simson so hergestellte Schleifgrund kann für helle Holzarten, wie Eiche, direkt zur Anwendung kommen, bei dunklern Hölzern, wie Nußbaum, Mahagoni, Ebenholz, setzt man demselben eine geringe Menge der entsprechenden Holzbeize hinzu.

Die Anwendung dieses Schleifgrundes geschieht derartig, daß man ihn, ohne die Beize vorher abzuschleifen, mit einem wollenen Lappen auf das zum Polieren vorgebeizte Holz aufträgt und in die Poren einreibt, nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten schleift man die Fläche mit feinem Glaspapier ab, worauf das Holz fertig zum Polieren ist.

Bei Anwendung des nach dem vorliegenden Verfahren

hergestellten Schleifgrundes wird kaum der vierte Teil der Zeit, welche die bisher allgemein übliche Methode des Abschleifens mit Bimstein und Öl erforderte, benötigt, da die Poren und Vertiefungen des Holzes so vollständig ausgefüllt werden, daß nur ein einmaliges Polieren nötig wird, während bei Anwendung der bisher gebräuchlichen Schleifmittel ein zwei- bis dreimaliges Polieren unbedingt erforderlich war.

Die unter Anwendung dieses neuen Schleifgrundes erzielte Politur ist schöner als die nach dem bisherigen Verfahren hergestellte, sie bleibt außerdem unempfindlich gegen den Einfluß des Wassers.

Maltechnische Verwendungen.

Über die Verwendung von Kaseinfarben für die Kunstmalerei sei hier zunächst eine Abhandlung wiedergegeben, welche Architekt Karl Loris über diese selbst und die Kirchenmalerei in „Farbe und Lack“ (1913) veröffentlicht hat.

Unter den Farbenpräparaten der Anstrichtechnik, denen eine große Lebensdauer eigen ist, nehmen die Kaseinpräparate die erste Stelle ein. Schon die Meister der Malkunst des Altertums bedienten sich ihrer; ihr verdanken wir vielfach die uns noch erhalten gebliebenen Malereien, deren Farben infolge Beimischung von Kasein sich Jahrhunderte hindurch erhalten haben. Die Technik ihrer Malweise selbst ist uns leider verloren gegangen, und obschon Michelangelo und seine Schüler nach bestimmten Rezepten in der Kaseintechnik der Renaissance gearbeitet haben müssen, so ging uns doch die Kenntnis ihrer Herstellungsweise und Zusammensetzung in den darauffolgenden Jahrhunderten durch die geringe Tätigkeit auf diesem Gebiete vollständig verloren; erst in der Neuzeit hat man durch stetes Studium der alten Darstellungen die Dauerhaftigkeit in der Eigenart der Bindemittel jener Farben wieder erkannt, insbesondere durch das eingehende Studium des Genremalers Fritz Gerhardt, der erkannte, daß nicht so sehr die Farben der Alten so dauerhaft waren, sondern das von ihnen gewählte

Bindemittel, und zwar aus dem Grunde, weil sie Kasein mit einem Zusatz von Ei, Wachs und Harz vermengten.

Zu Pulver verriebenem Käsestoff wird fein gemahlener Kalk und dem Ganzen geringe Mengen Ei, Wachs und Harzstoffe sowie Öl beigemengt, wodurch die Einzelheiten der Kaseinmasse, mit Farben in Verbindung gebracht, diese nach dem Trocknen innig mit dem Untergrund verbinden; gerade hierin beruht der Hauptvorzug der Kaseinanstriche. Man versuchte in der Folge in verschiedener Weise die Technik der Kaseinpräparate und ihre Zusammensetzung zu handhaben. Die von den Fabriken in den Handel gebrachten Beimengungen dieser Art sind Kaseinprodukte, deren bestimmte Mischungsverhältnisse in der Herstellung der Kaseinmassen zumeist Berufsgeheimnisse sind, hinter denen langjährige Erprobungen und Erfahrungen stehen, welche die Resultate ergeben, daß ihre angepriesenen Kaseinpräparate den gestellten Anforderungen der Haltbarkeit auch zu entsprechen vermögen.

Das fabrikmäßig hergestellte Kasein wird mit verriebenen Farben trocken gemischt und je nach dem Zweck des Anstriches mit Wasser oder flüchtigem Öl verdünnt, respektive zur Anstrichmasse vorbereitet. Die Wasserkaseintechnik ist die verbreitetste; die mit ihr hergestellten Malereien verändern selbst nach langen Jahren nicht ihre Farbentöne, zeigen nicht nur eine außerordentliche Leuchtkraft von sympathischem Reiz und samtartiger Tönung, ohne dabei zu spiegeln, sondern haben im Gegenteil die Färbung einer matten Malerei, somit die Vorzüge, welche uns auch in den Malerien der alten italienischen Meister begegnen.

Die Wasserkaseintechnik gestattet das Malen auf festem Untergrund, so besonders auf Stein und auf den verschiedenen Putzarten, wie auf trockenem und frischem Kalk-, Zement- und präpariertem Gipsglättputz, auf festem Papier und Karton sowie ganz besonders auf vorbereiteter Leinwand, auf Öl- und Ölwachsfarbenuntergrund sowie auf Zink und Holz; letzteres muß aber durchaus trocken sein, damit kein Quellen zu befürchten ist, weshalb sich auch nur altes, gut ausgetrocknetes Holz für Kaseinanstriche eignet. In fraglichen Fällen vermeide

man die Wasserkaseintechnik und ziehe einen Anstrich mit Petroleumkaseinfarben, von denen noch die Rede sein wird, vor. Die Wasserkaseinfarben haften auf dem Untergrund durchaus fest und widerstehen sowohl atmosphärischen als auch mechanischen zerstörenden Einflüssen in hohem Maße, besonders bei sorgfältiger Herstellung und Ausführung des Anstriches; hierunter versteht man vor allem die Vorbereitung des Untergrundes, wodurch man anderseits auch die Farben gegen zerstörende Einflüsse des Mauerwerks schützt. Bewährt haben sich besonders die Grundierungen mit Seifenlaugen vor Ausführung des Grundanstriches, wodurch auch anderseits die Salpeterausschwitzungen verhindert werden.

Die Petroleumkaseinanstrichfarbe ist der Wasserkaseinfarbe dann vorzuziehen, wenn es sich um äußere Anstriche handelt, welche durch Regenschlag, Mauerfeuchtigkeit, besonders bei großem Temperaturwechsel viel zu leiden haben. Mit Petroleum verdünnte Kaseinfarben werden auch vorteilhaft als Unterstrich für Ölfarbenanstriche gewählt, weil der Überstrich mit Ölfarbe auf dem Petroleumunteranstrich besser deckt. Außer Petroleum dienen auch flüchtige Öle, wie Benzin, Naphtha, Terpentinöl und sogenanntes Spicköl zur Verdünnung der Kaseinfarben; derartige Anstriche eignen sich ganz besonders als Anstriche auf Holz, weil durch die Verdünnung der Kaseinfarbe mit Petroleum oder den vorerwähnten flüchtigen Ölen die Bestandteile der Farbe tief in die Poren des Holzes eindringen und so letzteres vor Fäulnis und Pilzbildungen schützen, und wenn solche bereits vorhanden sind, selbe zerstören. Die Petroleumkaseinfarben eignen sich auch ganz besonders zum Streichen jeder Art offener Hallen. Der von den Petroleumkaseinfarben sich verbreitende Geruch macht sich nur anfangs störend bemerkbar, nach und nach verschwindet er vollends.

Die Wasser- und Petroleumkaseinmaltechnik steht der Freskomalerei in bezug auf Klarheit und Haltbarkeit am nächsten, sie ist auch zum Retuschieren von Freskomalereien besonders wertvoll sowie überhaupt zum Restaurieren von alten Wandmalereien geeignet, weil sich die Kaseinfarbenmalerei der dazu verwandten Freskomalerei leicht anpaßt.

Anstriche und dekorative Arbeiten in Wasserkaseinfarben lassen sich leicht, schön, billig und haltbar herstellen; sie eignen sich zu Ornamentierungen und Schablonierungen in den reichsten Tönen, insbesondere lassen sich darauf Bronzierungen und Vergoldungen festhaftend ausführen. Zu beachten ist auch, daß sich Kaseinmalereien mittels Brot oder Wasser leicht von Schmutz oder Rauch reinigen lassen, weil letztere in die Malerei nicht einziehen können und daher nur lose auf den Anstrichflächen haften.

Wegen aller dieser Vorzüge eignet sich die Kaseinmaltechnik ganz besonders für die Ausmalung von Kirchen und Kapellen.

Nicht minder schätzenswert sind die Ausführungen Otto Parkerts in dem gleichen Fachblatt.

Die Kaseinmalerei erfordert mehr wie die Wasser- und Leimfarbenmalerei ernste Beobachtung, Sorgfalt und Vorbereitung, wenn man nicht seine Arbeit durch Fehlresultate herabgesetzt sehen will. Namentlich hat man auf eine richtige Vorpräparierung des Untergrundes zu sehen. Diese Vorpräparierung richtet sich nach der Stoffbeschaffenheit der Wand selbst, nach dem Kaseinfarbstoff und nicht zuletzt nach der qualitativen Beschaffenheit des zu verwendenden Kaseins. Sehr häufig wird an den Maler die Anforderung gestellt, in Neubauten, wo die Wände nicht trocken sind oder aber in feuchten Räumen, Kaseinmalerei vorzunehmen, und hier hat es also schon seine besonderen Schwierigkeiten. Oft wurden dann die kostspieligsten Malarbeiten durch Ausschwitzung, Fleckenbildung und Ausblühung zerstört, und die immer wieder vorgenommenen Ausbesserungen konnten den Schaden kaum mehr gut machen. Um diesem Übelstande vorzubeugen, male man mit Kaseinfarben auf ausgetrocknetem Mauerwerk, das man vorher mit Wasser, welches verdünnte Schwefel- und Salzsäure enthielt, bestrichen hat. Man versäume nie, nach diesem Anstrich die Wand mit Malseifenlösung weiter zu behandeln, der man $1/2$% Formaldehyd beigefügt hat. Es hat sich in der Praxis wiederholt gezeigt, daß sich, namentlich bei Verwendung von Ockergrundtonfarben, ohne die geschilderten Vorsichts-

maßnahmen durch Bildung von schwefelsaurem Blei dunkle Flecken bildeten, welche binnen kurzer Zeit sich auf der ganzen Wandfläche ausbreiteten und die Farben zerstörten. Weiter ist auch zu berücksichtigen, daß namentlich bei Wänden mit Zementputzmörtel stets Teilgebiete anzutreffen sind, welche trotz monatelangen Stehens doch ihren Feuchtigkeitsgrad nicht vermindert haben. Wenn nun auf diese Teile Kaseinanstriche gemacht werden, dann erfolgt eine Verbindung der alkalischen Lösungsmittel des Kaseins mit den Zementstoffen, es entstehen „verglaste Farbenflecke", wie der Fachmann sagt, die fast regelmäßig immer wieder zum Vorschein kommen, selbst wenn mit Schellacklösungen eine Ausbesserung erfolgte. Endlich kann man Ausblühungen beobachten, welche auf ammoniakalische Verbindungen zurückzuführen sind, denen man ebenfalls nur durch gründliche Vorpräparierung der Mauerwand mit Formaldehyd, Alaunwasser usw. vorbeugen kann. Bei Bauten, welche in kälterer Jahreszeit aufgeführt oder wegen schnellen Trocknens mit Gipsmörtel geputzt wurden, hat man darauf zu sehen, den Kaseinanstrich möglichst mager aufzutragen, um ein Abblättern, Springen und Reißen zu vermeiden. Überhaupt ist es stets von Vorteil, wenn der Maler sich von der richtigen Zusammensetzung seiner Kaseinfarbenmischungen vorher genau überzeugt. Auch hier hat die Praxis mancherlei praktische Beobachtungen ergeben. So ist es angezeigt, wenn man vor dem Anlegen stets auf einem trocknen Zeitungspapier einen Vorversuch macht. Zieht sich das bestrichene Papier nach dem Trocknen schnell zusammen, dann ist der Kaseinzusatz zu groß und muß verdünnt werden. Soll man Kaseinmalerei auf Holzwände auftragen, dann empfiehlt es sich, die Farbenzusätze von Lederleim bindungsfähiger zu machen. Handelt es sich um die Herstellung von Malereien, welche atmosphärischen Einflüssen und der Feuchtigkeit möglichst Widerstand leisten sollen, so kann man durch Zusatz von boraxhaltigen Schellacklösungen oder wässerigen Harzlösungen die Widerstandskraft erhöhen.

Zur Herstellung der sogenannten waschbaren Kaseinmalereien werden die Kaseinfarbenverbindungen mit Lösungen

von Trioxymethylentetraminsalzen und etwas Firnis versetzt. Schließlich muß man die noch nicht getrockneten Wandflächen mit hochprozentigem Formaldehyd nachbehandeln, um das Kasein zu fixieren und unlöslich zu machen. Sehr häufig werden derartige Wandmalereien auch mit Lack noch überstrichen.

Der erfahrene Fachmann weiß, daß viele Kaseinfarben nachdunkeln, weshalb es also ratsam erscheint, die Töne nie zu kräftig zu wählen. Auch möge insbesondere bei Farbenzusammenstellungen stets berücksichtigt werden, daß nicht alle Farben die Lösungsmittel des Kaseins, wie Borax, Natron, Salmiakgeist usw., vertragen. Will man hier Fehlresultaten ausweichen, so überzeuge man sich stets durch Vorproben, denn nichts ist peinlicher für den Maler, als wenn sich Mischtöne ergeben, die eine Disharmonie des Gesamteindruckes hervorrufen. Auch ist es ratsam, die Farbstoffe trocken mit dem Kaseinmehl zu mischen, da bei der nachträglichen bewirkten Lösung gleich ein richtiges Bild des gewonnenen Farbtones erreicht wird.

Ausführung von Kaseinmalereien.

Die Kaseinmalerei beruht auf der Eigenschaft des Käsestoffes, sowohl mit den Farben (Körperfarben) als auch mit dem Untergrund äußerst widerstandsfähige und dauerhafte Verbindungen einzugehen. Die Kaseinmalerei gliedert sich demnach in mehrere Teile, und zwar:

1. in die Präparierung des Untergrundes,
2. in die Zubereitung der Bindemittel,
3. in die Herstellung und Anwendung der Kaseinfarben.

Wenn auch die Kaseinmalerei ihrem Wesen nach nicht schwieriger als eine andere Maltechnik ist, so erfordert sie dennoch die Beobachtung gewisser Verhaltungsmaßregeln hinsichtlich der Präparierung des Untergrundes und der Malflächen. So bedarf es bei festem und körnigem Kalk- oder Zementputz, bei Flächen, die mit Ölfarbe gestrichen sind, ferner bei den meisten Bausteinen, Ornamenten aus Ton, Holz, Blech 2c. vorerst einer gründlichen Reinigung, ehe mit

der Malerei begonnen werden kann. Wenn auf rohem Kalkputz mit Kaseinfarben gemalt werden soll, so ist ein Vorstrich mit verdünnter Milch erforderlich. Die Milch muß zu diesem Behufe gut abgerahmt und mit dem doppelten Quantum Wasser verdünnt sein. Schadhafte Stellen in Kalkmörtelfassaden bessert man mit Mörtel oder vorteilhaft mit einer aus 1 Teil Patentkalk und 3½ bis 4 Teilen reinem Sand zusammengesetzten Masse aus. Patentkalk wird durch Einwirkung von salzsaurem Zinn und Zinklösungen auf Kalk dargestellt. Er verträgt auch Zusatz von Marmormehl, Zement und Erdfarbe.

Frischer Zementputz oder solcher, welcher Haarrisse zeigt, Feuchtigkeit oder Salze aus der Wand heraustreten läßt, wird am besten mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (1 Teil Säure, 8 bis 10 Teile Wasser) vorgestrichen und nach einiger Zeit mittels Lappen abgeputzt und trocknen gelassen. Auch ein Vorstrich mit Kautschukbutter, Kesslerschem Fluat, verdünntem Blut &c. ist empfehlenswert.

Die Tränkung der Verputzschichte mit Alaunlösung empfiehlt sich bei Innenmalereien. Man löst 1 kg Alaun in beiläufig 5 l heißem Wasser auf und füllt dann noch weitere 10 l Wasser nach. Diese Tränkung ist jedoch nur bei solchen Wänden erforderlich, die früher bereits mit Kalk- oder Leimfarbe gestrichen waren. Für die gleichen Zwecke wird auch die Gerhardtsche Malseifenlösung empfohlen, welche infolge ihrer antiseptischen Wirkung und der Eigenschaft animalische Bestandteile unlöslich zu machen, bei Objekten angewendet werden kann, wo Pilzbildungen zu befürchten sind. Durch das Eindringen derselben in den Untergrund erreicht man auch bedeutendere Festigkeit der Kaseinfarben. Eine Tränkung mit Alaunlösungen und ein darauffolgender Anstrich mit Malseifenlösung erhöht natürlich die beabsichtigte Wirkung.

Zeigen sich Fugen, Risse oder Löcher im Mauerwerk oder Holz, so müssen dieselben mit Kaseinfarbe, in unverdünntem Zustande verwendet, gespachtelt werden. Größere Spalten werden am besten mit einem Kaseinkitt geschlossen.

Im Putz vorhandene feuchte Flecke, deren Durchschlagen hintangehalten werden soll, sind mit dünner Schellacklösung

vor der Bemalung zu tränken und gibt es für diesen Zweck auch sogenannte Tränkungslacke im Handel.

Auf Zink, Kupfer und Eisen kann mit schnell trocknenden Kaseinfarben ohne weiteres gestrichen werden, sofern die Flächen rein und nicht mit Oxydschichten bedeckt sind. Ist letzteres der Fall, so muß, wie beispielsweise beim Eisen, der Rost vorher durch Abwaschen mit Ätznatronlauge und Petroleum entfernt werden.

Bei Flächen, die mit bildlicher oder dekorativer Malerei zu versehen sind, ist auch für einen nichtsaugenden Untergrund zu sorgen, damit man beim Malen eine angenehme Angriffsfläche hat. Eine besondere Präparierung erfordert noch die Freskomalerei, für welche es wichtig ist, daß der Untergrund möglichst dick und trocken ist, indem er so etwaige Ausschwitzungen des Mauerwerks (der Steine) am besten verhindert. Aus diesem Grunde soll der Putz aus möglichst vielen selbständig getrockneten Schichten bestehen.

Um eine Putzfläche al fresco zu bemalen, ist es erforderlich, den Bewurf aus mehreren Schichten zu machen, und zwar aus etwa 2 bis 4 Schichten Rohbewurf und einer hierüber gezogenen Schichte Feinputz. Ehe man eine neue Schichte aufträgt, muß die untere trocken sein und vor dem Auftragen der neuen Schichte reichlich mit Wasser genetzt werden. Die unterste Schichte muß grobkörnig und am dicksten, das Ganze 2 bis 5 cm dick sein.

Für den Rohbewurf bereitet man den Mörtel aus 1 Volumteil Patentkalk und 2 Volumteilen reinstem, grobkörnigem, scharfen Sande (am besten Quarzsand), gebrannter Schamotte oder Steintrümmer, wozu man auch noch etwa 10% guten Portlandzement beigeben darf, trägt diesen Mörtel auf die Wand auf, klopft den Bewurf mit einem Schlagholz, um etwa eingeschlossene Luft auszutreiben und läßt möglichst lange trocknen. Auf diesen Rohbewurf macht man sodann nach Netzung mit reinem oder abgekochtem kalten Wasser den Feinbewurf. Den Mörtel dazu bereitet man aus 1 Volumteil Patentkalk, 1 Teil feinem, gesiebtem, staubfreiem reinen Sand und 1 Teil Marmorsand, wozu noch abgekochtes kaltes Wasser kommt.

Diesen Feinmörtel klopft man ebenfalls, um etwa eingeschlossene Luft auszutreiben, bevor man ihn aufträgt, im Troge. Der Feinbewurf wird dünn über den Rohbewurf gezogen. Sobald er etwas matt angezogen, wird er mit abgekochtem kalten Wasser wieder ein wenig genetzt und mit dem Putzbrette verrieben. Nachdem er so weit angezogen hat, daß er mit dem Finger eben noch eingedrückt werden kann, muß er, falls das Korn zu grob sein sollte, mit einem Zinkblechstreifen geglättet werden. Sobald der Feinbewurf eben angezogen hat, malt man sofort mit den erforderlichen Kaseinfarben und retuschiert auch nach dem Trocknen mit denselben Farben.

Für die Bemalung in Teilen kann der Feinbewurf stückweise aufgetragen werden, oder man kann ihn durch Netzen mit abgekochtem kalten Wasser oder durch Behängen mit feuchten Tüchern eine Zeitlang weich erhalten. Ohne diese Vorsicht würde der Kalk sonst zu schnell kristallisieren.

Bei der Trockenfreskomalerei beobachtet man folgendes Verfahren: Alte oder trockene Mörtelwand wird durch Abschleifen mittels eines Steines solange rauh geschliffen, bis man nach Entfernung der obersten kristallisierten Kruste auf gesunder, etwas anziehender Mörtelwand anlangt. Ist der vorhandene Putz noch gesund und rauh im Korn, so braucht er nicht abgeschliffen zu werden. Man nimmt sodann eine Mischung von flüssigen Kaseinbindemitteln mit weißem „Außenzement" und zirka 10% gebrannter Magnesia, verdünnt diese Mischung für den ersten Strich mit viel, für die letzten Striche mit weniger abgekochtem kalten Wasser und trägt sie mehrmals hintereinander auf die Wand auf, nachdem diese vorher reichlich mit abgekochtem kalten Wasser oder Regenwasser genetzt wurde. Sobald die Wand matt angezogen hat, streicht man mehrmals hintereinander einen etwa gewünschten anderen Grund und dekoriert und malt gleich darauf weiter.

Der erwähnte „Außenzement", auch unter dem Namen „weißer Portlandzement" bekannt, wird nach Martin in London auf nachstehende Art erzeugt: eisenfreies Kaolin wird mit 3 bis 5 Teilen reiner, weißer Kreide gemischt und dem gemeinsamen Gewichte 2 bis 5% Gips oder 3 bis 5%

Magnesiumchlorid zugesetzt. Die Bestandteile werden feucht oder trocken gemischt und im Ofen gebrannt.

Zur Nachahmung alter pompejanischer Wandmalerei sowohl im Charakter als in der Haltbarkeit gleichkommend, dürfte Gerhardts Trockenfreskotechnik die vollkommenste sein. Jedoch dürfte zuweilen auch Genügendes erreicht werden, wenn man von dem Abschleifen der Wand absieht und dafür allenfalls die kleine Mühe des ein- oder mehrmaligen Tränkens nach der Vollendung mit Malseifenlösung vornimmt. Wird Trockenfresko mit dieser getränkt, so wird die Malerei dadurch brillanter, charakteristischer und haltbarer.

Die Fläche kann nach dem Trocknen der Tränkung mit Malseifenlösung durch Bürsten mattglänzend gestaltet werden. Nur bei Beachtung der angeführten Verhaltungsmaßregeln kann eine innige Verbindung zwischen Malerei und Untergrund stattfinden, welche für die Dauerhaftigkeit derselben von hervorragender Bedeutung ist.

Die Herstellung der Bindemittel.

In der Kaseinmalerei spielen nächst dem Untergrunde hauptsächlich die Bindemittel eine bedeutsame Rolle. Von ihnen hängt nicht allein die Haltbarkeit der Malerei, sondern auch eine Reihe charakteristischer Eigenschaften dieser ab. Es ist leicht erklärlich, daß die Zusammensetzung der Bindemittel eine, dem Zwecke ihrer Verwendung entsprechend, vollständig verschiedenartige sein muß. So kann ein Bindemittel, welches für gewöhnliche Wandanstriche dient, nicht zu gleicher Zeit für Dekorationsmalerei verwendet werden, während anderseits ein für Innenmalerei bestimmtes Bindemittel nicht unbedingt für Fassadenanstriche geeignet ist.

Über das Kasein und dessen Eigenschaften wurde schon an anderer Stelle eingehend berichtet, es sei hier nur erwähnt, daß der trockene Käsestoff, um als Bindemittel Verwendung zu finden, vorerst in Lösung zu bringen ist.

Zumeist dienen als Lösungsmittel Ätznatron oder Kalilauge, Borax, doppeltkohlensaures Natron, Salmiakgeist, Natron- oder Kaliwasserglas, ferner Kalkhydrat, Zement u. a. m. Da sich

die Bereitung des Kaseins aus der Milch für den Maler kaum lohnt, so erscheint es angemessener, das im Handel erhältliche alkalilösliche Kasein zu verwenden. Eine einfache Lösung desselben stellt man wie folgt her: 1 Teil Kasein wird durch Zusatz von 0·3 bis 0·4 Teilen Salmiakgeist in Lösung gebracht und durch Hinzufügung einer geringen Menge Karbolsäurelösung gegen Fäulnis geschützt. Um aus einem solchen, durch Alkalien aufgeschlossenen Käsestoff ein geeignetes Bindemittel zu erhalten, versetzt man denselben mit einer wässerigen Harzlösung, der etwas Seife oder Wachs beigemischt ist. Die letzteren Zusätze bewirken nämlich eine Umhüllung des Farbenpulvers in dem Bindemittel und gewähren daher Schutz gegen atmosphärische Einflüsse. Ein auf diese Weise gewonnenes Bindemittel eignet sich besonders für feine künstlerische Malereien in inneren Räumen, es gestattet auch die Verwendung empfindlicher Farben und verleiht denselben einen schönen Schimmer.

Ferner läßt sich ein Kaseinbindemittel, von welchem jedoch nicht behauptet werden kann, daß es sich für die gleichen Zwecke eignet, durch inniges Mischen einer alkalihaltigen Kaseinlösung mit Infusorienerde (Kieselgur) erhalten. Es hat den Nachteil, daß es mit der Zeit nachdunkelt und sich mit Farben, wie z. B. Berlinerblau 2c., nicht gut verträgt. Immerhin kann dieses Bindemittel für farbige Anstriche, rohe Ornamentierungen usw. zweckmäßig angewendet werden.

Nicht zweckmäßig sind dagegen Zusätze von fettsaurer Tonerde und ähnlichen Substanzen. Professor Linke äußert sich in seinem Werke „Die Malfarben, Mal- und Bindemittel“ hierüber folgendermaßen: Frisch eingetrocknet, eine dichte, hornige Schichte bildend, die von Wasser schwer benetzt wird, „das Wasser abstoßt“, verliert die mit derartigen Zusätzen hergestellte Farbe an der Luft bald den molekularen Zusammenhang, sie wird zu Pulver, das durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert, chemisch verändert wird und dann wirkungslos ist.

Emulgiert man aufgeschlossenen Käsestoff mit Öl, Balsam und Fett, einzeln oder in Mischungen, so zeichnet sich die

daraus gewonnene Bindesubstanz durch die Eigenschaft aus, die Farben in ihrem Naturtone erscheinen zu lassen. Ein solches oder mit einem Harz versetztes Kaseinbindemittel kann mit Benzin, Petroleum, Terpentin oder anderen flüchtigen Substanzen verdünnt werden.

Die bisher genannten Zubereitungen des Kaseins waren mehr oder weniger nur für Malereien im Inneren von Gebäuden bestimmt. Wird jedoch die Herstellung eines Bindemittels gewünscht, welches auch für äußere Malereien verwendet werden kann, so müssen dem Kasein solche Stoffe einverleibt werden, mit welchen es unlösliche Verbindungen einzugehen vermag. Zu der bekanntesten dieser Substanzen gehört das Kalkhydrat. Aber auch der Zement liefert mit dem Kasein ein besonders widerstandsfähiges und gut bindendes Malmittel. Auf die Herstellung einer derartigen Verbindung ließ sich die Kaseinfarbenfabrik von Ant. Richard in Düsseldorf nachstehendes Patent erteilen:

Man mischt gut entfetteten frischen Käsestoff oder mit Wasser zu Brei angerührtes Kasein mit einem antiseptischen Mittel, wie z. B. Formaldehyd, Karbolsäure o. dgl. und reibt die Mischung unter Hinzufügen von Wasser in einer geeigneten Vorrichtung. Der so hergestellten dünnflüssigen Masse wird dann eine dem Gewichte des Käsestoffes etwa entsprechende Gewichtsmenge Zement zugesetzt, das Ganze gut miteinander gemischt und die Masse so lange stehen gelassen, bis sich die dickeren, schwereren Bestandteile zu Boden gesetzt haben. Hierauf wird die überstehende, das Bindemittel darstellende Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen. Diese Flüssigkeit verhält sich gegenüber den empfindlichsten Körperfarben vollkommen indifferent, ihre Bindekraft wird auch durch Formaldehyd nicht beeinflußt. Sie macht die Farbe gut streichfähig und verleiht ihr große Haltbarkeit, so daß sie auch zum Anstriche von Außenwänden benützt werden kann, da sie allen Witterungseinflüssen widersteht. Auch für Zeugdruckereien können solche Farben angewendet werden, da sie nach dem Trocknen in Wasser unlöslich sind. Das sich zu Boden setzende Material kann, nachdem es nochmals gemahlen ist, als Deckfarbe Verwendung finden.

Die Bereitung der Kaseinfarben und die Malerei.

Für die Herstellung einer Kaseinmalfarbe ist es erforderlich, das Kaseinbindemittel mit den entsprechenden Farben zu vermischen. Als solche kommen in Betracht: für „Weiß“: Baryt, Bleiweiß, Kremserweiß, Kaolinerde, Lithopone, Zinkweiß; für „Gelb“: Kadmiumgelb, Chromgelb, Chromocker, Goldocker, lichter Ocker, Neapelgelb, Satinober, Schüttgelb, Terra di Siena; für „Rot“: Caput mortuum, Karmin, Chromrot, Echtrot, Englischrot, Indischrot, Krapplack, Mennige, Signalrot, Terra pozzuoli, Zinnober, Zinnoberersatz; für „Braun“: Asphalt, Kasselerbraun, dunkler Ocker, Manganbraun, Terra di Siena, Umbra, Vandyckbraun; für „Blau“: Berlinerblau, Bremerblau, Indigo, Kobaltblau, blaugrünes Oxyd, Ultramarin; für „Grün“: Chromgrün, Chromoxydgrün, grüne Erde, Kobaltgrün, Permanentgrün, Schweinfurtergrün, Smaragdgrün; und für „Schwarz“: Beinschwarz, Elfenbeinschwarz, Kienruß, Pariserschwarz.

Um kleinere Mengen von Kaseinfarben zu bereiten, verarbeitet man die Bindemittel mit trockener Farbe auf einem Teller, Glasscherben ꝛc. oder reibt sie auf dem Reibsteine beziehungsweise in der Farbmühle. Die so erhaltene Kaseinfarbe verdünnt man erst streichfertig mit abgekochtem und abgekühltem Wasser, wenn man sie verwenden will.

Bei Herstellung größerer Mengen kann man die trockene Farbe auch erst mit Wasser sättigen und dann das Kaseinbindemittel zufügen. Bei schweren Farben ist indes Vorsicht zu empfehlen, da die Mischung leicht zu dünn wird. Die Farben haften indessen besser, wenn sie trocken mit Kaseinbindemitteln gemischt werden, da die einzelnen Farbkörnchen dann Bindemittel statt Wasser aufsaugen und so besser damit umhüllt werden.

Um bei organischen Körperfarben, wie Kasselerbraun, Ruß, Farblacken u. a., die einen guten Nährboden für Pilzbildungen bieten, das Schimmeln zu vermeiden, erscheint es vorteilhaft, dem Wasser ½ bis 1% Karbolsäure, 1‰ Formalin oder zirka 2 bis 3% Salizylsäurelösung zuzusetzen. Auch anderen Farben schadet dieser Zusatz nicht.

Wenn auch nicht notwendig, so ist es doch zu empfehlen, den Kaseinfarben, besonders wenn man pastös oder an Außenwänden malen will, etwas Kalk zuzumischen.

Soll eine Kaseinfarbe viel Kalk enthalten, so bereitet man die Mischung nicht auf Vorrat, sondern nur für den Bedarf einiger Tage, weil bei frischer Verbindung von Kasein mit viel Kalk die beste Unlöslichkeit der Malerei erzielt wird, während diese vorzügliche Wirkung bei alten Mischungen meistens abgeschwächt ist.

Die Menge des zu einer Malfarbe erforderlichen Kaseinbindemittels läßt sich nicht allgemein feststellen, weil die verschiedenen Farben auch verschiedenen Bedarf haben, und weil die nämliche Farbe je nach Herkunft und Herstellungsart Unterschiede im Bedarfe zeigt, dann aber auch, weil die Bindekraft der verschiedenen Kaseinbindemittel verschieden ist.

Es erfordern im allgemeinen Kreide und gebrannte Erdfarben etwas mehr Kaseinbindemittel als Lithopone, Bleiweiß 2c., während Ocker und andere ungebrannte Erdfarben meistens etwas weniger erfordern. Helle Farben bedürfen weniger Kaseinbindemittel als dunkle, und anorganische Farben weniger als organische.

Der Verbrauch an Kaseinbindemitteln richtet sich auch nach der Beschaffenheit der Fläche, auf welcher gearbeitet werden soll. Beispielsweise darf auf festem Putz und sonstigem festem Untergrunde, wie Metall, Zement, Ölfarbenanstrich, Papier, Leinwand 2c., mehr Kaseinbindemittel zugesetzt werden als bei Verwendung auf einem leichter abspringenden Malgrund, wie z. B. auf Gips. Die zu dicke Kaseinfarbe könnte in solchen Fällen leicht ein Herunterreißen, Abplatzen, Abblättern der nicht widerstandsfähigen Unterlage zur Folge haben, besonders wenn organische Farben verwendet worden sind.

Beim Malen auf festem oder präpariertem Wandputz, rohem Holz 2c., muß stets so viel Kaseinbindemittel genommen werden, daß eine Strichprobe der Kaseinfarbe auf Pergamentpapier nach dem Trocknen fest haftet, beim Falten nicht abspringt und nach etwa einem Tage, einem kräftigem Wasserstrahl ausgesetzt, sich nicht mehr loslöst.

Die Pinsel, welche beim Malen in Verwendung stehen, werden ähnlich wie bei Leimfarben behandelt, aber häufiger mit Seife ausgewaschen. Eine eigentümliche, dem Gerinnen ähnliche Erscheinung zeigt sich, wenn die Farbe im Pinsel oder Topf schon getrocknet ist und es versucht wird, sie wieder mit Wasser aufzulösen. Die Pinsel müssen dann mit Seife und Wasser gereinigt und die Farbe durch neue ersetzt werden. Man soll darum auch Farbe und Pinsel stets feucht halten, die Farbe auf der Palette oftmals mit Wasser anstäuben, die Gefäße zudecken und eventuell in einem hermetisch schließenden Blechkasten verwahren.

Hinsichtlich der Aufbewahrung von Kaseinbindemitteln sei noch folgendes bemerkt. Um die Kaseinbindemittel vor dem Eintrocknen zu schützen, stellt man die Gefäße entweder mit dem Deckel nach abwärts oder man gießt etwas Wasser über den Inhalt. Es darf mit diesem Wasser jedoch nicht verdünnt werden, weil sich sonst leicht obere und untere Schichten absetzen könnten.

Kaseinbindemittel, das sich abgesetzt hat, kann nach Umrühren oder Schütteln noch verwendet werden. Die gebildete Haut ist zum Gebrauche nicht geeignet, sondern muß entfernt werden.

Kaseinfarben, die teilweise oder gänzlich vertrocknet (eingetrocknet) sind, lassen sich überhaupt nicht mehr verwenden. Es muß daher gesorgt werden, daß angemachte Kaseinfarben durch Übergießen mit Wasser stets feucht gehalten oder hermetisch verschlossen bleiben.

Kaseinbindemittel, das bei Kälte im Winter gefriert, wird langsam im Wasserbade erwärmt und nach dem Auftauen gut durchgerührt.

Für die Ausführung der Malarbeit selbst mögen folgende Richtlinien beachtet werden:

Nachdem der Untergrund entsprechend präpariert wurde, werden die Konturen mittels Kohle aufgetragen und mit Kaseinfarbe ausgezogen. Hierauf wird die überflüssige Kohle mittels eines weichen, reinen Tuches wieder abgestäubt.

Man malt sodann mit stark mit Wasser verdünnten Kasein-

farben, und zwar so hell und farbig als zulässig, und beachtet dabei stets, daß, je öfter man übermalt und lasiert, die Wirkung um so reizvoller und plastischer wird, während zu pastöses Auftragen auf einmal die Wirkung abschwächt und ein Abspringen verursacht. Besonders bei den dunklen Farben ist dies leicht möglich, wenn sie etwas zuviel Kasein enthalten. Das Abspringen kann aber auch daher kommen, daß zu wenig Kasein verwendet wurde. Man probiert und verändert, bis das Gewünschte im Rohen erreicht ist, und beginnt erst dann die Ausführung durch Übermalen und Lasieren.

Zur Malerei selbst bedient man sich der breiten Borstenpinsel und spitzen, langhaarigen Marderpinsel.

Sieht man bei Vollendung der Malerei, daß einzelne Töne nicht stimmen, so kann man sie durch Lasieren der ganzen Partie verändern.

Töne, die zu hell und zu warm oder farbig (kräftig) erscheinen, werden mit sehr dünner Farbe aus Elfenbeinschwarz lasiert; soll ein Ton sonstwie verändert werden, so nimmt man volle Farben, rührt dieselben mit Wasser zu einer dünnen Farbbrühe an und trägt sie hierauf mittels eines Pinsels schnell auf. Vor allem ist bei dieser Arbeitsweise die größtmögliche Reinlichkeit sowohl in den Farben als in den Gefäßen und Geräten zu beobachten.

Um al fresco auf Leinwand zu malen, bestreicht man das rohe Gewebe mit unverdünntem Kaseinbindemittel und malt recht naß mit Farben hinein, die nur mit Wasser ohne Bindemittel angeschlämmt sind. Auch hält man während der Arbeit die untere Schichte durch Bestäuben mit Wasser stets gut feucht. Will man die fertige Malerei nach längerem Trocknen übermalen, so bestäubt man sie mit dem acht- bis zehnfach mit Wasser verdünnten Kaseinbindemittel und malt in derselben Manier weiter.

Bei figuralen Malereien, die auf äußeren Flächen anzufertigen sind, verwendet man natürlich nur die mit Öl, Balsam und Fett oder Wachs und Harz zubereiteten Kaseinbindemittel. Dieselben werden für den ersten Anstrich auf saugfähigem Grunde vorher noch mit gewöhnlichem Bernstein-

lack versetzt, wodurch sie auch rascher trocknen und einen schönen Glanz erhalten.

Um schnelles Trocknen der Farben zu vermeiden, um beispielsweise längere Zeit ineinander malen zu können, setzt man den Bindemitteln ganz wenig Öl hinzu oder mischt sie mit Ölfarben. Ist die Ansatzstelle indessen schon matt geworden, so befeuchtet man sie, um die Farbenwerte leichter zu finden, mit Terpentinöl.

Zur Hervorrufung des den Ölbildern eigenen schwachen Glanzes wird die Malerei vorerst mit Glanzlack oder mit einem anderen dicken Lack eingerieben. Nachdem diese Schichte gut getrocknet ist, werden die Bilder ein zweites Mal mit Lack überstrichen.

Eine ähnliche Wirkung erzielt man auch mit einer Terpentinöl-Wachssalbe; diese wird mit Ballen aufgetragen, nach dem Trocknen mit einem Lappen glänzend gerieben oder zur Erhöhung der Haltbarkeit und Widerstandskraft durch Erwärmen zum Schmelzen gebracht. Auch die schon früher erwähnten Malseifen und Tränkungslacke sowie Formaldehydlösungen, welche aber nur auf fettfreien Kaseinmalereien angewendet werden können, eignen sich für die genannten Zwecke.

Zur Herstellung eines solchen Fixatives wird eine wässerige Kaseinboraxlösung mit azetonfreiem, absolutem Methylalkohol versetzt und die Lösung nach längerem Stehen von den Abscheidungen getrennt.

Nach den Erfindern Chialiva und Dupot soll dieses Fixativ die Eigenschaft haben, nicht zu glänzen und sehr rasch zu trocknen.

Ein anderer für die Konservierung von Gemälden geeigneter wetterfester Firnis wird nach Patent Geb. Pilz erhalten, wenn in einer Kampferlösung mit Methylalkohol befeuchtete Kollodiumwolle aufgelöst wird.

Als ein äußerst wirksames Mittel, um Kaseinfarbenanstriche wasserunlöslich zu machen, wird in neuester Zeit Formaldehyd empfohlen (siehe Formolaktin). Setzt man den Formalindämpfen ein mit Kaseinfarben gemaltes trockenes

Bild aus, so werden die Klebstoffe der Farbschichte (Kasein, Leim oder Eiweiß) in kurzer Zeit wasserunlöslich.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man mit Hilfe der Kaseinfarben auch Fresko- und enkaustische Malerei, sowie die Malerei al secco und al sgraffito ausführen kann. Die von dem Düsseldorfer Maler Fritz Gerhardt auf Grund langjähriger Forschungen und Studien und unter Berücksichtigung der Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie ausgearbeiteten Verfahren gründen sich auf die spezielle Präparierung des Untergrundes und die Verwendung eigenartig zubereiteter Malfarben. Zu diesen gehören die Freskofarben, die Marmorkaseinfarben, welche Marmormehl enthalten, die enkaustischen Farben, welche mit Wachs und Harz zubereitet sind, ferner die Gobelinfarben und die Fahnenfarben, welche zur Bemalung von Fahnen verwendet werden.

Mit Kaseinfarben läßt sich auch die Temperamalerei ausführen.

Eine derartige Temperamalfarbe wird aus

7	Teilen	trockenem Kaseinpulver,
20	„	gelöschtem Kalk,
100	„	Deckmasse (Kreide, Ocker),
8	„	Dextrin,
8	„	Seifenpulver

hergestellt.

Professor Geselschap hat die Wandbilder der Ruhmeshalle in Berlin in Kalktempera ausgeführt. Das Bindemittel, aus drei Maßteilen frischem Kasein und einem Maßteil Grubenkalk, wurde täglich frisch bereitet und mit den Farben verrieben.

Nach allgemeiner Annahme in Fachkreisen sollen die mit Kaseinfarben hergestellten Malereien selbst nach Jahren im Tone unverändert bleiben und atmosphärischen Einflüssen guten Widerstand leisten. Sie zeigen auch außerordentliche Leuchtkraft, einen feinen, samtartigen Schimmer und Klarheit in den Schatten. Die Kaseinmaltechnik gestattet ferner, im Gegensatze zu anderen Malweisen, oftmaliges Übermalen, wodurch an Schönheit und Plastik gewonnen wird. Schließlich

lassen sich die Malereien auf jedem festen Untergrunde ausführen und, wenn schmutzig, leicht reinigen. Aller dieser Vorzüge wegen wird die Kaseinmalerei heute schon sehr häufig in Anwendung gebracht und es erscheinen auch eine Reihe Kaseinmalmittel im Handel, auf welche jedoch im Rahmen dieses Werkes nicht näher eingegangen werden kann.

Herstellung von Malerleinwand.

Das für Malzwecke bestimmte Gewebe wird vorerst mit einem Anstrich versehen, welcher den Zweck erfüllt, die rauhe, haarige und unebene Oberfläche derselben in eine glatte und für die Malerei geeignete zu verwandeln. Diesen Vorgang nennt man „grundieren" und bezeichnet daher auch die mit dem Anstrich präparierte Leinwand als „grundierte Malerleinwand".

Von solcher Malerleinwand wird verlangt, daß sie vollkommen eben sei und sich unverändert eben erhalte. Auf einer Leinwand, welche sich verziehen würde, müßten auch die auf derselben angebrachten Gemälde verzogen werden und könnten hiedurch ihren ganzen künstlerischen Wert verlieren. Nachdem die meiste Malerleinwand schon in dem Zustande verkauft wird, in welchem sie unmittelbar auf Rahmen gespannt und sofort zur Bemalung fertig ist, empfiehlt es sich für den Fabrikanten, die Arbeit damit zu beginnen, daß man die Leinwand auf Rahmen spannt.

Man wählt zur Herstellung des Malergrundes eine starke, gleichmäßige Leinwand und spannt dieselbe derart auf die Rahmen, daß die Spannung des Gewebes allseitig gleichförmig erscheint. Das Auftragen der Grundmasse auf die Leinwand erfolgt durch einfaches Anstreichen mittels breiter Pinsel.

Viele Fabrikanten nehmen zur Herstellung des Anstriches eine Masse, welche aus einem Sikkativ und Kreide besteht, die durch Zugabe dunkler Pulver eine graue Färbung erhalten hat. Die Anwendung eines Sikkativs zur Anfertigung von Malergrund ist aber entschieden nicht zu empfehlen, und liegt hierin wahrscheinlich die Ursache des Rissigwerdens vieler Gemälde schon nach wenigen Jahren.

Wenn man nämlich den Anstrich mit einem rasch trocknenden Firnis macht, so erscheint die so dargestellte Malerleinwand schon nach wenigen Tagen vollkommen trocken und zum Bemalen geeignet; gutes Sikkativ hat die Eigenschaft, an der Luft sehr rasch zu erstarren. Es liegt aber hiebei bloß an der Oberfläche der Grundierung eine Schichte, welche wirklich fest ist; die tieferen Schichten des Anstriches bleiben durch sehr lange Zeit weich und verharzen nur allmählich. Ist aber diese Verharzung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten, so zieht sich die Firnisschichte stark zusammen und wird rissig.

Die Farben, welche das Gemälde enthält und welche mit dem Untergrund fest verbunden sind, müssen dieser Zusammenziehung ebenfalls folgen, und äußert sich diese Erscheinung zuerst dadurch, daß das Gemälde seinen Glanz verliert. Untersucht man ein solches Gemälde mittels einer starken Lupe, so erkennt man die zahllosen Risse, welche dasselbe durchziehen, schon ganz deutlich, und kann schon das Ende eines solchen Gemäldes vorhersagen; dasselbe muß endlich so stark zerspringen, daß es ganz undeutlich wird und infolgedessen jeden künstlerischen Wert verliert.

Es gibt aber noch einen anderen sehr wichtigen Grund, welcher gegen die Anwendung von Firnissen zur Darstellung des Malergrundes spricht, und liegt derselbe in dem Umstande, daß viele Firnisse unter Anwendung von Bleipräparaten dargestellt werden.

Es wurde schon mehrmals darauf hingewiesen, daß die Bleipräparate ungemein empfindlich gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff sind und sich hiedurch schwärzen; Gemälde, welche auf einem Malergrunde angefertigt sind, zu dessen Darstellung bleihaltige Firnisse genommen wurden, müssen im Laufe der Zeit stark nachdunkeln.

Manche Farben, deren sich die Maler allgemein bedienen, wie z. B. das Kadmiumgelb (Jaune brillant) und der Zinnober, sind aber Schwefelverbindungen. Kommen solche Schwefelverbindungen auf einen Untergrund, welcher Blei enthält, so ist die Folge hievon, daß die betreffenden Farben

oft schon nach wenigen Jahren ganz geändert sind und braun, selbst ganz schwarz werden. Wenn daher ein Maler die Anwendung von Bleifarben ängstlich vermeidet, um seinen Gemälden Haltbarkeit zu geben, so gelingt ihm dies gewiß nicht, wenn er unglücklicherweise einen Malgrund benützt hat, welcher mit Bleifirnis grundiert wurde.

Einen zweckmäßigen Ersatz für den Ölfirnis dürfte in diesem Falle die Verwendung geeigneter Kaseinölemulsionen und ähnlicher Präparate bieten. Auch soll ein mit neutralem Wollfett hergestellter Kaseinfirnis für den beabsichtigten Zweck geeignet sein.

Das neutrale Wollfett, welches das aus den Hautdrüsen der Schafe sich absondernde und die Wolle durchtränkende Fett darstellt, kommt von Seife, Wasser, Schmutz und Mineral- und Fettsäuren befreit in den Handel. Von den vegetabilischen und animalischen Fetten unterscheiden sich die neutralen Wollfette dadurch, daß in ihnen die Fettsäuren nicht an Glyzerin, sondern an Cholesterine und die sogenannten Fettalkohole gebunden sind. Diese Zusammensetzung sichert ihnen eine weit größere Beständigkeit gegen alle Einflüsse der Wärme, der Luft und des Lichtes, als den übrigen Fetten vegetabilischen oder animalischen Ursprunges. Selbst lange Zeit atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt, bleiben sie vollkommen unverändert und zeigen, entgegen den Glyzerinfetten, keine zunehmende Säurebildung, kein Ranzigwerden. Eine weitere Folge der eigenartigen Zusammensetzung der neutralen Wollfette ist („Chemische Revue über Fett- und Harz-Industrie“) ihre große Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Alkalien und kaustischen, alkalischen Erden. Sie sind daher unter gewöhnlichen Verhältnissen unverseifbar. Mit Wasser sind die neutralen Wollfette leicht mischbar und können die ein- bis zweifache Menge ihres Gewichtes an Wasser bequem und haltbar aufnehmen, eine Eigenschaft, die von Wert ist, wenn es sich darum handelt, einem Fettgemisch größere Mengen Wasser zu inkorporieren. Im allgemeinen sind die neutralen Wollfette wohl die widerstandsfähigsten Fette, welche es gibt, und ihre hervorragenden Eigenschaften sichern ihnen eine

große, immer mehr zunehmende Verwendungsfähigkeit in der Industrie.

Die durch Mischung von neutralem Wollfett und Kaseinlösung erhaltene Anstrichmasse eignet sich unter anderem infolge ihrer Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen atmospärische Einflüsse sehr gut für mal- und anstrichtechnische Zwecke.

Klebemittel und Kitte aus Kasein.

Die Verwendung von Kasein zu Klebemitteln ist wohl schon eine ziemlich alte, aber erst in den letzten zwei Jahrzehnten hat man derselben erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden begonnen und bringt nun unter den verschiedensten Bezeichnungen, wie Kaltleim, Kaltwasserleim, Kaseogomme, Käseleim, Kaseinleim, Glutin usw. Produkte in den Handel, welche nicht allein als Klebemittel für gewerblichen Gebrauch verwendbar sind, sondern auch in den Holz verarbeitenden Industrien als Leim und Bindemittel immer mehr an Bedeutung gewinnen. Obwohl die Kaseinpräparate den Anforderungen, die man an ein gutes Bindemittel stellen kann, vollkommen entsprechen und noch den Vorteil der Geruchlosigkeit und der sofortigen Verwendbarkeit ohne Einweichen und Erhitzen gegenüber dem Knochenleim aufweisen, haben sie sich bisher nicht überall durchsetzen können, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß der Widerstand gegen dieses neue Produkt nur so lange andauern wird, bis man sich in den maßgebenden Kreisen von den Vorzügen desselben überzeugt haben wird.

Als Rohstoff für die Herstellung der Kaseinbindemittel und -Kitte dient ausschließlich möglichst fettfreies Kasein, das in Lösung gebracht wird. Nur wenn es sich um Produkte handelt, welche nicht sofort gebrauchsfertig sein sollen, wird das Kasein vermahlen und, mit lösend wirkenden Agenzien vermischt, in Pulverform in den Handel gebracht.

Kaseinleime als sogenannte Kaltleime zeigen große Klebekraft, bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und

Wärme und zeichnen sich auch dadurch aus, daß sie nicht so rasch wie warmer tierischer Leim zur Gallerte erstarren. Kaseinkaltleime werden verwendet in der Kartonnagenfabrikation, zum Leimen von Holz, als Klebestoffe für gewerbliche Zwecke usw.

Für Klebezwecke muß ein ziemlich reines Produkt benützt werden. Es empfiehlt sich daher, das Kasein vor Verwendung zur Kaltleimbereitung näherer Prüfung zu unterziehen, besonders auf Säuregehalt und Aufschließbarkeit, z. B. mit Borax. Die Gesamtsäure wird durch Titration mit Zehntelnormal-Alkalilauge bestimmt; gutes Kasein soll nicht mehr als 0·2 bis 0·3% Gesamtsäure auf Schwefelsäure H_2SO_4 berechnet enthalten. Hinsichtlich Aufschließbarkeit sollen nach Dr. Reuter 100 Teile Kasein sich bei 60 bis 70° C in einer Boraxlösung 1:40 Teilen Wassers gleichmäßig lösen. Um diese Prüfung auszuführen, verfährt man folgendermaßen: Im Emailgefäß werden 80 cm³ destilliertes Wasser und 20 g der Kaseinprobe innig durchgerührt, dann 2 g Boraxpulver zugegeben, und die Masse etwa eine Stunde quellen gelassen. Nun erwärmt man im Wasserbade auf 60 bis 70° C, bis ein gleichmäßiger Leim entsteht. Gutes Kasein liefert hiebei eine fadenziehende Masse, welche, auf Glasplatte gestrichen, gegen das Licht gehalten, einen gleichmäßigen Überzug erkennen läßt. Ein zu saures Kasein erfordert größere Boraxmengen zur vollständigen Lösung, ein mit Salzsäure gefälltes Kasein löst sich auch bei Zusatz von großen Boraxmengen nicht und bildet mit 10 bis 15 Teilen Borax, wie oben beschrieben behandelt, beim Erkalten eine gallertartige Masse.

Man kann Kasein auch durch Ammoniak und Natriumphosphat aufschließen, d. h. in Lösung bringen. Ätzalkalien und Alkalikarbonate sind zu diesem Zweck nicht geeignet, sie zersetzen das Kasein und liefern wenig haltbare Lösungen.

Borax ist ein ziemlich teures Produkt, deshalb wendet man zumeist zur Herstellung von Kaseinklebemitteln andere Aufschließstoffe an.

Um Kaseinklebemittel vor Zersetzung zu schützen, lassen sich Borsäure, Salizylsäure, Karbolsäure, da der Leim stark

alkalisch ist, ja auch Formaldehyd, nicht anwenden, da hiedurch das Kasein ausgefällt wird. Man konserviert durch Zugabe von Salol oder Thymol.

Herstellung der Klebemittel aus Kasein.

I.

Um einen flüssigen, haltbaren Kaseinleim, der augenblicklich trocknet, beziehentlich bindet und gegen Feuchtigkeit und Witterungseinflüsse vollkommen indifferent ist, zu erhalten, werden

10 kg frischer Käse (Quark, Topfen) mit
 6 „ Wasser

in einem Kessel zu dickem Brei angerührt und auf 40° C erwärmt, hierauf mit verdünnter Salzsäure so lange unter tüchtigem Umrühren versetzt, bis das Kasein vollständig ausgefällt ist. Man erhält hiedurch reines Kasein, und die Molke wird durch Abfließenlassen, Pressen oder Zentrifugieren entfernt. Das erhaltene Kasein wird sodann gewaschen, indem es auf über Rahmen gespannte Tücher ausgebreitet und mit Wasser übergossen wird.

Das gewonnene, molkenfreie Kasein wird in einem Kessel mit 0·75 bis 1 kg Ätzammoniaklösung vermengt und das Gemisch dann auf 30 bis 50° C erwärmt und so in einen flüssigen Leim verwandelt, welcher mit Wasser (zirka 80 kg auf 100 kg Leim) verdünnt und durch einen Zusatz von Salol oder Thymol konserviert werden kann.

Um mit dem ammoniakalischen Leim eine schnelle Verbindung der zu vereinigenden Flächen zu bewirken, werden die letzteren mit dem Leim mittels Pinsel bestrichen und trocknen gelassen.

Diese mit dem ammoniakalischen Überzuge versehenen Flächen werden sodann mit gewöhnlicher Kalkmilch oder dünnem Kalkbrei am besten mittels eines Pinsels überstrichen, zusammengefügt und, wie üblich, aneinandergepreßt. In der Fuge verbindet sich nun das Kalzium der Kalkmilch mit dem Kasein des Leims unter gleichzeitigem Freiwerden des Am-

moniaks. Das entstandene Kalziumkaseinat bindet die Flächen derart fest aneinander, daß das Arbeitsstück schon nach fünf Minuten weiter bearbeitet werden kann.

Man kann selbstverständlich an Stelle des Ammoniaks auch Ätzkali, Ätznatron oder irgend ein beliebiges Alkali zur Darstellung des Leims nach diesem Verfahren verwenden, jedoch ist ein solcher Leim infolge Anwesenheit des Alkalis gegen Feuchtigkeit weniger widerstandsfähig.

II.

30 Teile Kasein werden mit 100 Teilen Wasser verrührt und die Masse etwa eine Stunde stehen gelassen, dann unter Rühren nach und nach 25 Teile Ammoniak 0·925 spez. Gew. und zuletzt 10 Teile Natronlauge 40° Bé zugegeben. Man setzt das Rühren solange fort, bis ein völlig gleichmäßiger fadenziehender Leim entstanden ist, welcher erforderlichenfalls noch mit Wasser auf die gewünschte Dünnflüssigkeit verdünnt werden kann.

III.

In 100 Teilen Wasser löst man 2 Teile Boraxpulver auf und verrührt mit dieser Lösung 30 Teile Kasein innig, läßt die Masse etwa eine Stunde quellen, erhitzt dann unter Rühren im Wasserbade auf 60 bis 70° C, läßt erkalten und verrührt damit nach und nach 12 Teile Ammoniak 0·91 spez. Gew. bis zu gleichmäßiger Beschaffenheit der Masse. Endlich gibt man noch 10 Teile denaturierten Spiritus und je nach Bedarf Wasser als Verdünnungsmittel zu.

IV.

Man läßt ein inniges Gemisch aus 30 Teilen Kasein und 80 Teilen Wasser einige Zeit stehen, fügt allmählich unter Rühren 25 Teile Natronlauge von 40° Bé hinzu, erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 70° C und rührt solange bis die Masse gleichmäßig und fadenziehend wird. Nun gibt man noch 15 Teile Wasserglaslösung von 38° Bé und 15 Teile 30%igen Spiritus hinzu; Kaseinleim kann mit Wasser verdünnt werden.

V.

30 Teile Kasein werden mit 100 Teilen angewärmtem Wasser gut durchfeuchtet, 25 Teile Ammoniak von 0·91 spez. Gew. allmählich eingerührt, der völlig gleichmäßigen Masse 15 Teile Wasserglaslösung von 28° Bé und dann noch 4 Teile Chlormagnesiumlösung von 27° Bé zugegeben; Verdünnung mit Wasser je nach Erfordernis.

VI.

Man überschüttet Kasein in noch feuchtem Zustande mit einer Lösung von 6 Teilen Borax in 100 Teilen Wasser und erwärmt gelinde unter Umrühren, wobei das Kasein in Lösung geht. Von der Boraxlösung setzt man eine solche Menge zu, daß nur geringe Mengen Kasein ungelöst bleiben. Die so erhaltene klare Flüssigkeit besitzt ein sehr großes Klebevermögen, ist billig und haltbar, und überall an Stelle des arabischen Gummi verwendbar, wo letzteres nicht durch Dextrin ersetzt werden kann.

VII.

Die bekannte Bereitung des Kaseinleimes, welche darin besteht, daß man das Kasein mittels pulverisiertem, gebranntem oder gelöschtem Kalk löst, hat den Übelstand, daß diese Lösung bereits nach kurzer Zeit zu einer gallertartigen Masse erstarrt, welche sich weder verstreichen, noch in den klebrigen Zustand wieder zurückführen läßt; es kann der erstarrten Masse überhaupt keine Klebefähigkeit mehr gegeben werden. Die Zeit aber, in welcher die Masse klebe- und streichfähig bleibt, ist so kurz, daß eine fabrikmäßige Bereitung und Verwendung ausgeschlossen ist.

Daher kommt es, daß die Holzindustrie dieses Bindemittel, welches neben dem Vorzug der Wasserdichtigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Bindemittel auch noch den der größeren Billigkeit hatte, vielfach nicht anwenden konnte. Noch weniger aber war dieser wasserdichte Kitt in denjenigen Industrien anwendbar, wo die Verbindung von Hölzern untereinander durch Anwendung von starkem Druck und Hitze notwendig ist, also in denjenigen, bei welchen das Holz in bestimmte Formen

gepreßt werden soll, in welchen es nur wenige Minuten der Massenerzeugung halber eingeschlossen bleiben kann. Bei dieser Art der Fabrikation ist es nämlich Grundbedingung, daß das Bindemittel vor der Pressung auf dem Holz getrocknet sein muß, weil ein nasses Bindemittel durch den Druck entweicht und die gleichzeitig angewendete Hitze die Nässe in Dampf umwandelt und somit Blasen erzeugt.

Diese Übelstände haben zur Folge, daß für die vorerwähnten Fabrikationszweige bisher überhaupt noch kein wasserdichtes Bindemittel geschaffen werden konnte, da die Harzkörper ausfließen, die Eiweißkörper aber in getrocknetem Zustand nicht bis zur Wasserdichtigkeit gerinnen.

Es ist nun gelungen, speziell für die Verbindung von Holzkörpern unter Hitze und Druck ein wasserdichtes Bindemittel aus dem Kasein herzustellen, welches alle erforderlichen Eigenschaften besitzt, nämlich

1. nicht vorzeitig zu gerinnen,
2. sich behufs leichten Aufstreichens beliebig mit Wasser verdünnen zu lassen,
3. nach dem Eintrocknen auf dem Holz noch seine Klebefähigkeit zu behalten, und
4. erst durch die Anwendung von Hitze und Druck eine wasserdichte Verbindung zu ergeben.

Alle diese Eigenschaften erhält der mit Kalk gelöste Kaseinkitt, wenn man ihm Wasserglas zusetzt.

Bei diesem Zusetzen von Wasserglas zu der flüssigen Mischung von Kaseinkalk sieht man deutlich, daß eine Doppelwirkung, wahrscheinlich eine Rückbildung eintritt, indem der Einfluß des Kalkes auf das Kasein zuerst aufgehoben wird, und daß danach eine Bindung des Kalkes an das Silikat stattfindet. Es tritt nämlich zuerst ein Niederschlag in der Masse auf, welcher nach und nach wieder verschwindet, worauf eine schleimige Masse zurückbleibt, welche sich tagelang klebrig erhält und, auf Holz gestrichen, bald auftrocknet.

Dieser beispielsweise aus 100 Teilen Kasein, 20 bis 35 Teilen Wasserglas und 8 Teilen Kalk zusammenzusetzende Kitt wird unter Hitze und Druck völlig wasserbeständig. Er

erhält außerdem die Eigenschaften, welche ihn allein in der Holzbearbeitung bei der Massenfabrikation brauchbar machen, nämlich die, daß er nach dem Auftrocknen durch Wärme zähklebrig gemacht werden kann und aus diesem Zustand leicht und schnell in den umwandelbaren, festen Zustand übergeht, aus welchem er nicht wieder in Lösung zurückzuführen ist.

Es ist bekannt, daß Wasserglas allein im allgemeinen ein sehr leicht Feuchtigkeit anziehendes Mittel ist, und daß es deshalb für Holz zu wasserdichten Verbindungen wenig geeignet erscheint; aber im vorliegenden Falle, d. h. in Verbindung mit Kalk und Kasein, wirkt es in durchaus anderer Weise, als in seinen bisherigen Verwendungen, indem man seine Eigenschaft, das Wasser anzuziehen, zur Aufrechterhaltung der Streichfähigkeit des Bindemittels und zur Verhinderung der vorzeitigen Kalkeinwirkung auf das Kasein benützt.

Das Wasserglas wirkt also in doppelter Beziehung, in chemischer sowohl wie in mechanischer. Allerdings hat man auch schon, z. B. in der Porzellanindustrie, Kasein mit Wasserglas vermischt als wasserdichten Kitt verwendet, wobei freilich die Porzellanerde die wasserdichte Verbindung erst bewirkt, ebenso wie man, wie oben beschrieben, anderseits Kasein mit Kalk gemischt als Verbindung für Holz benützte. Aber die bisher noch nicht bekannte Verbindung aller drei Körper besitzt nicht nur die bekannten Vorzüge, sondern vor allem die neue Eigenschaft, daß dieser Kitt nach der Auftrocknung auf den zu verbindenden Flächen durch Anwendung von Hitze und bei gleichzeitigem Druck wirksam gemacht werden kann, daß er dabei schnell erstarrt und dauernd unlöslich ist.

Bei der Vermischung der drei Bestandteile, Kasein, Kalk und Wasserglas, hindern Kalk und Wasserglas gegenseitig ihre Einwirkung auf das Kasein so lange, bis durch eine weitere Behandlung die Endwirkung herbeigeführt wird.

Es beruht also die Erfindung nicht allein auf der Kombination und Verwendung von Kasein, Kalk und Wasserglas zu einem Bindemittel, sondern die Erfindung beruht weiters auf der Erkenntnis, daß dieses Mittel nach dem

Auftrocknen in der Hitze in seinen wasserdichten Endzustand gelangt, also in der Verwendung dieses Mittels nach dem Auftrocknen unter Hitze und Druck.

Die Herstellung geschieht in folgender Weise:

Man nimmt beispielsweise 100 Teile eines Eiweißkörpers in reinem oder unreinem Zustande, am besten hat sich Kasein bewährt, und vermischt denselben mit 8 Teilen vom Hydroxyd eines Erdmetalles, und zwar empfiehlt sich vorzugsweise gelöschter Kalk wegen seiner Billigkeit. Diese in einem breiigen Zustande befindliche Mischung wird, ehe sie zur Eintrocknung, beziehungsweise zum Gerinnen gelangt, also möglichst schnell nach der Zusammenmischung der beiden erst genannten Teile mit 20 bis 35 Teilen Wasserglas versetzt; es entsteht zunächst ein Niederschlag und nachher resultiert eine schleimige streichfähige Masse.

Nachdem nun die zu verbindenden Hölzer mit dem Bindemittel in dünner Schichte bestrichen sind, läßt man dasselbe auf ihnen trocknen und ist dann die Verbindung auch nach monatelangem Stehen der Holzplatten herbeizuführen, wenn man dieselben mit ihren bestrichenen Seiten in trockenem Zustande aufeinanderlegt und unter Druck und einer Hitze, die das Gerinnen bewirkt (etwa 100°), eine kurze Zeit behandelt; es geschieht dies am besten in einer mit Gas oder Dampf geheizten Presse. Die Hitze und der Druck brauchen nur kurze Zeit einzuwirken, da kurz nach dem Flüssigwerden des Kittes bei dieser Temperatur eine Erstarrung eintritt.

Gute Resultate werden natürlich auch erzielt, wenn man die Mischung in anderen Verhältnissen als den angegebenen vornimmt, ebenso wenn man Wasserglas, Kasein und Kalk gleichzeitig miteinander mischt, auch tritt eine Bindung dann schon ein, wenn nur eine Holzfläche bestrichen ist.

Das in dieser Weise nach Österr. Pat. Nr. 60.156 bereitete und angewendete Bindemittel ermöglicht nicht nur die Verbindung von Holzplatten auf der Lang- oder Hirnseite untereinander, sowie die Herstellung künstlicher Massen unter Zusatz von Sägemehl, Holzzellstoff u. a., sondern es ermöglicht auch, daß gleichzeitig mit der Verbindung des Holzes unter-

einander ein Ausprägungsprozeß in beliebige Formen und Reliefverzierungen bewirkt werden kann.

VIII.

Nach dem D. R. P. Nr. 154.289 wird zur Herstellung eines flüssigen Bindemittels Kalk, Wasserglas und Kasein in bestimmtem Verhältnis gemischt, auf die zu verbindenden Hölzer gestrichen, der Anstrich getrocknet, worauf durch Anwendung von Hitze und Druck die wasserfeste Verbindung bewirkt wird. Dieses Verfahren der direkten Mischung von drei Materialien zusammen hatte noch den Nachteil, daß das Kasein nicht vollständig aufgeschlossen wurde; es hat sich nun gezeigt, daß die Ergiebigkeit des Klebemittels in hohem Maße gefördert werden kann, wenn man ein Vorbereitungsverfahren für das Kasein anwendet, und zwar besteht dasselbe darin, daß man das Kasein in Kalkhydratwasser, also einer Lösung von Kalkhydrat (nicht Aufschlämmung) behandelt, und dann erst das so vorbereitete Kasein mit der nötigen Menge von Wasserglas und Kalk in gebräuchlicher Weise mischt.

Das in der Patentschrift Nr. 116.355 gekennzeichnete Verfahren beruht auf vollkommen anderer Erkenntnis und ist in der Ausführung ebenfalls ein anderes. Beide Verfahren gehen auf die Erreichung einer dicklichen Kaseinlösung aus und wird dem Kasein soviel Alkali zugesetzt, bis das Kasein schwach alkalisch reagiert, woraus hervorgeht, daß eine Alkalimenge zur Anwendung kommt, die jene, welche zur Bildung des neutral reagierenden Alkalikaseinats erforderlich ist, überwiegt. Dies bedeutet aber eine Lösung des Kaseins, bei welcher das Kasein nicht mehr in kolloidalem Zustande vorliegt, die indes für die in Frage kommenden Zwecke, bei denen Klebefähigkeit und stark porenfüllende Eigenschaften verlangt werden, nicht mehr erforderlich ist. Diesem Übelstande, welcher durch die wirkliche Auflösung von Kasein bedingt ist, wird dadurch begegnet, daß das Kasein durch Gerbstoff teilweise in kolloidalem Zustande gefällt wird, so daß das Endprodukt an Klebefähigkeit und Füllkraft gewinnt. Es wird somit zunächst eine nicht klebende Lösung hergestellt, und diese durch

teilweises Ausfällen des Kaseins in ein klebendes Produkt verwandelt.

Bei dem anderen Verfahren wird die Aufschließung und Lösung des Kaseins durch Alkalien vermieden, dagegen durch Kalkwasser eine Aufquellung des Kaseins herbeigeführt. Ein schwaches Kalkwasser etwa 40 g Kalkhydrat im Liter Wasser reicht natürlich zur Bildung einer gesättigten Kaseinverbindung nicht hin, dagegen ist diese Menge Kalk genügend, um eine Quellung hervorzurufen, welche die spätere Mischung und Verbindung mit dem Kalk ($2^1/_2$ kg auf $12^1/_2$ kg Kasein) derart vorbereitet, daß eine homogene Masse entsteht.

Es werden $12^1/_2$ kg gemahlenes Kaseinpulver mit der dreifachen Menge klaren Kalkwassers gemischt, durcheinander gerührt und diese Mischung längere Zeit (etwa 48 Stunden) stehen gelassen. Nachdem das Kasein in dieser Weise zur Quellung gebracht ist, wird dieser 50 kg wiegenden Grundmasse $2^1/_2$ kg Kalk und 25 kg Wasser hinzugefügt, worauf die Mischung etwa 20 Minuten intensiv verrührt wird. Der homogenen Masse werden sodann $47^1/_2$ kg Wasserglas zugesetzt und nochmals gut gemischt. Nach einigem Stehen wird diese Masse dann eventuell noch weiter verdünnt.

Es wird alles Kasein aufgeschlossen und es verbleiben in der Masse nicht chemisch unbeeinflußte Kaseinteilchen, wie bisher zurück, welche für die nachträglich durch Hitze und Druck herbeigeführte Wasserbeständigkeit des Klebemittels von schädlichem Einfluß sind oder sein können, da sie als unbeeinflußte Körper zur Anziehung von Wasser, zur Zersetzung, zum Faulen 2c. geneigt sind.

IX.

Die Anwendung von Kaseinleim zur wasserfesten Verleimung von Sperrholzplatten erfolgt auf verschiedene Art und auch die Zusammensetzung und Aufschließung der Kaseinleime wird unterschiedlich vorgenommen. Am besten hat sich nach Erfahrungen („Der Holzkäufer“, 1917) eine Mischung von 100 Teilen Kasein, 10 Teilen gelöschtem, fein gesichtetem Kalk und 25 Teilen Wasserglas bewährt. Die Mischung

muß rasch und durchgreifend restlos erfolgen, körnige Teilchen dürfen dazwischen keineswegs geblieben sein. Es ist auch sorgfältig nachzuprüfen, ob die richtige Konsistenz oder Dickflüssigkeit erhalten wurde, wofür selbst ein bestimmter Grad nicht allgemein angegeben werden kann, da die verschiedenen Hölzer und Leimungsarten ein verschiedenes Bedürfnis hierin zeigen können. Sehr wichtig ist in jedem Fall jedoch, daß möglichst schnell nach der Mischung und Zubereitungsarbeit das gleichmäßige Aufstreichen des Bindemittels auf die Arbeitsstücke erfolgt. Mit der Pressung selbst hat es dagegen weniger Eile; solche kann entweder sofort oder auch später vorgenommen werden, doch können atmosphärische Einflüsse und chemische Zufälle das Bindemittel entwerten. Sehr wichtig ist aber bei dem Pressedruck, daß eine schnelle Erweichung und darauffolgende Erstarrung der Bindemittelkörperzellen erfolgen kann und auch ganz restlos muß auf der ganzen Sperrholzfläche gleichmäßig diese Erweichung und Erstarrung vor sich gehen können, wenn eine haltbare blasenfreie Verkittung gewonnen werden soll. Hiezu muß eine gute Heizplattenpresse zur Verfügung stehen. Die Plattenwärme muß normal nicht unter 100° liegen, aber auch wesentlich höher darf die Temperatur nicht zur Anwendung kommen. Dampfheizungsplatten, die einen Dampfraumdruck von etwa 2 bis 3 Atmosphären ertragen, sind besser denn Gasheizungsplatten, da durch die ersteren die Kühlwassereingabe ein schnelleres Temperieren und Arbeitswechseln erlaubt. Stehen solche Preßvorrichtungen aber nicht zur Verfügung, dann würden mehrfache andere Kaltleimmethoden angewendet werden müssen, die sich durch den kalten Druck vom ersteren Verfahren unterscheiden und bei denen andere Mischungsverhältnisse Platz greifen müßten.

Eine andere Quelle führt folgendes aus:

Kasein wird zu einem wasserbeständigen Kitt nach den verschiedensten Rezepten verarbeitet. Beispielsweise wird zunächst das Kasein mit Wasser angerührt und in diesem etwa 12 Stunden geweicht, dann herausgefüllt und unter einem Zusatz von etwa $^1/_{12}$ seines Gewichtes mit gelöschtem Ätzkalk gemischt, 1 Stunde lang mit diesem energisch verrieben und auch allen-

falls andere alkalische Substanzen, in Wasser gelöst, zugesetzt. Der Kalk muß recht gut (fett) sein, d. h. wenig Sand oder sonstige Beimischungen enthalten. Das Mischungsverhältnis ändert sich je nach der Beschaffenheit des Kaseins und Kalkes in gewissen Grenzen, die ausprobiert werden müssen. Die Dauer des Anreibens und der Zusatz von Alkalien muß gleichfalls ausprobiert werden. Der erhaltene Kitt muß frisch verbraucht werden, da er wenige Stunden nach dem Anreiben seine Bindekraft verliert. Etwa unverbrauchte Reste sind nach dieser Zeit fortzuwerfen. Die Verwendung des Kittes erfolgt in der Form eines dünnen Breies, der am besten durch Kittmaschinen aufgetragen wird, das sind 2 Walzen, die sich bei ihrer Umdrehung mit dem Brei befeuchten. Zwischen diesen Walzen hindurch wird das Mittelbrett der 3 Sperrholzlagen gezogen, welches dabei eine dünne Kittschichte auf beiden Seiten bekommt und nun als Zwischenlage von 2 anderen Furnieren dient. Die Zusammenpressung der Platte muß mit großer Kraft unter einem Druck von etwa 50 kg per 1 cm² erfolgen, wobei die Presse sehr gut erhitzt sein muß. Der Druck braucht nicht länger zu dauern, als bis die Sperrholzplatte gut durchgewärmt ist, hängt also von der Stärke der Platte ab.

X.

Ein zur Verleimung von Holz geeigneter Klebstoff wird auf folgende Art hergestellt: Zunächst wird das zu benützende Kasein mittels Natron- oder Kalilauge schwach alkalisch gemacht und darauf längere Zeit, zweckmäßig bis 24 Stunden, einer Temperatur von 60° ausgesetzt. Hierauf erfolgen die bekannten Zusätze, wie Kalk und Wasserglas, und schließlich fügt man zur Herbeiführung einer raschen Erhärtung noch gerbstoffhaltige Materialien zu. Wie Versuche ergeben haben, eignet sich das bei 60° präparierte, teilweise aufgeschlossene Kasein am besten für den zwecks Einleitung der Erhärtung nachfolgenden Zusatz von gerbstoffhaltigen Stoffen. Das bei höheren oder niedrigen Temperaturen mit Alkali behandelte Kasein verhält sich ungünstiger.

Als gerbstoffhaltige Zusatzmittel für das partiell auf-

geschlossene Kasein werden geringe Mengen (zirka 1%) Gallussäure, Katechu, Eichengerbsäure oder andere gerbsäurehaltige Substanzen benützt. Die übrigen, beliebig zu variierenden bekannten Zusätze an gelöschtem Kalk, Wasserglas u. dgl. haben den Zweck, dem organischen Gemisch die nötige anorganische Grundlage zu geben. Der so hergestellte gerbsäurehaltige, schwach alkalische Kaseinklebstoff wird in bekannter Weise zum Zusammenleimen des Holzes verwendet.

XI.

Zur Herstellung von in heißem Wasser löslicher Leimtafeln werden 150 Gewichtsteile gereinigtes Kasein, mit 75 Gewichtsteilen einer Lösung von wolframsaurem Natron vermischt und tüchtig durchgearbeitet; hierauf bringt man die Masse in einen gut emaillierten Kessel (mit Doppelboden oder Wasserbad) bei nicht zu hoher Temperatur zu einer möglichst dicken Konsistenz, dampft sie also vorsichtig, soweit als möglich ist, ein, um sie dann auf Marmor- oder Glasplatten oder in Formen einzugießen. Gießt man die Masse in Formen, so kann sie in der Art wie Leimgallerte in Tafeln geschnitten und auf Trockenhorden weiter ausgetrocknet werden. Im ersteren Falle bildet sie, je nach dem Wassergehalte, eine mehr oder weniger feste Masse, welche sich in heißem Wasser gut löst.

XII.

Nach Großpietsch wird einer durch Kochen verdickten Mischung von Kasein, Rizinusöl und Leinöl, Alaun, Kandiszucker und Dextrin zugesetzt und die Masse darauf ein zweites Mal bis zur Bildung eines homogenen Breies gekocht und schließlich Wasserglas zugesetzt. Beispielsweise übergießt man gut gereinigtes Kasein mit

12·5 Teilen gekochtem Leinöl, setzt

12·5 Teile Rizinusöl hinzu und rührt unter beständigem Kochen das Ganze gut durch, worauf der kochenden Mischung eine kleine Menge in Wasser gelöster Alaun zugesetzt wird.

Die nach längerem Stehen vom Bodensatze sich abscheidende Flüssigkeit wird abgegossen und mit einer klaren

Lösung von 120 g Kandiszucker versetzt, worauf noch 60 g Dextrin zugemischt werden können. Das Ganze wird schließlich noch einmal aufgekocht, worauf nach mäßiger Abkühlung 730 g gereinigtes Natronwasserglas beigefügt werden.

XIII.

Charles H. Bellamy, Philadelphia, setzt bei der Herstellung von Kaseinleim ein arsensaures Alkali (Kali, Natron) von der Formel Na_2HAsO_4 zu. Dieser Zusatz soll die Klebekraft des Leimes erhöhen, den Leim vor Fäulnis bewahren und eine Art Beize bilden, welche als Bindeglied zwischen dem Papier, dem darauf gestrichenen Kaseinleim und dem diesem etwa beigemischten Farbstoffe dient.

XIV.

Ein Leim, welcher die Klebekraft von gewöhnlichem Tischlerleim hat, aber eine hell gelbliche Flüssigkeit darstellt, die ohne Erwärmen zum Gebrauche geeignet ist und gegen Feuchtigkeit großen Widerstand besitzt, wird nach Bolder dargestellt, indem man trockenes Kasein mit einer verdünnten Lösung von Borax behandelt oder mit so viel Ammoniaklösung, daß eine schwache alkalische Reaktion vorhanden ist. Das Präparat kann allein oder mit flüssiger Stärke in jedem Verhältnis gemischt verwendet werden.

XV.

Nach einem Verfahren von Hall wird ein Klebestoff in der Weise hergestellt, daß man durch höhere Wärmegrade veränderte Stärke mit Kasein so lange verrührt, bis die Kaseinteilchen die Stärke ganz oder wenigstens zum größeren Teile aufgenommen haben. Während des Rührens wird der Masse eine Alkalilösung beigemengt. Bei inniger Vermischung der verschiedenen Stoffe soll man auf diese Weise einen sehr brauchbaren Klebestoff erhalten.

Nach einem weiteren Verfahren besteht eine zum Leimen von Papier, Stroh rc. geeignete Masse aus einer Verbindung von Kasein, Ammoniak und Formaldehyd in bestimmten Mengenverhältnissen.

Ein klebekräftiger Leim soll erhalten werden durch Mischung von trockenem Kasein mit phosphorsaurem Natrium, schwefligsaurem Kalzium und trockenem Kalk, gelöscht oder gebrannt.

XVI.

Ein guter Klebestoff, welcher sich durch Unlöslichkeit nach dem Trocknen im Wasser, Petroleum, Ölen, Schwefelkohlenstoff usw. auszeichnet, ganz besonders zäh und hart ist, besteht aus einer Mischung von Kasein mit einer gerbsauren Verbindung, beispielsweise gerbsaurem Kalk. Die Herstellung soll in folgender Weise geschehen: Es wird zunächst durch Lösen eines Gerbstoffsalzes oder durch Auskochen gerbstoffhaltiger Pflanzenteile (Rinde) eine Tanninlösung hergestellt, diese durchgeseiht und mit klar filtrierter oder durch Abklären erhaltener Kalkmilch so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht und rotes Lackmuspapier in die Flüssigkeit getaucht sich erkennbar blau färbt. Nunmehr wird durch Absitzenlassen und Dekantieren der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und dieser selbst am besten durch Hindurchleiten eines Stromes atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der erhaltene trockene gerbsaure Kalk wird dann mit Käsestoff vermischt und auf irgend eine Weise das Gemenge in Pulverform gebracht. Die Verhältnisse zwischen gerbsaurem Kalk zu Käsestoff schwanken in sehr weiten Grenzen von 1:1 bis 1:10. Zum Gebrauche wird dieses Leimpulver mit Wasser zur erforderlichen Konsistenz angemacht.

XVII.

Ein in heißem Wasser löslicher Leim wird wie folgt bereitet: 15 bis 20 Gewichtsteile getrocknetes, gereinigtes Kasein werden zu feinem Mehl vermahlen und dann mit 1 bis 4 Gewichtsteilen gemahlenem Borax oder mit 2 bis 8 Gewichtsteilen doppeltkohlensaurem Natron innig vermischt. Auf sehr sorgfältige Vermischung der Pulver ist großer Wert zu legen.

XVIII.

Behufs Herstellung eines leicht quellbaren Leimpulvers wird nach dem Verfahren von Petersen-Huid die frisch

gefällte Käsemasse vor dem Trocknen mit Kreide, Infusorienerde und Stärke o. dgl. gemischt und hiedurch das Zusammenschrumpfen des Käsestoffes verhindert. Das Trocknen und Oxydieren des Gemisches geht gleichmäßig durch die ganze Masse hindurch vor sich und es entsteht ein Produkt, welches sich leicht durch den schwachen Druck der Hand pulvern läßt und welches den Käsestoff in sehr fein verteiltem Zustande enthält, so daß dieser sofort im Wasser ausquillt und sehr stark bindet. Man kann die oben genannten Stoffe auch schon der rohen Milch zusetzen, ehe die Ausfällung erfolgt, die gefällte Käsemasse nimmt diese Stoffe auf.

XIX.

Der Zweck des patentierten Verfahrens von Bernstein in Berlin ist die Herstellung einer Verbindung des Kaseins in Vermischung mit Silikatverbindungen von Metallen im kolloidalen Zustande, welche zusammen einen Klebestoff von hoher Bindekraft darstellen.

Um dies zu erreichen, wird zuerst das feuchte Kasein entweder in der Magermilch selbst oder nach Ausscheidung aus der Magermilch dnrch Zufügung von Alkalien oder alkalischen Salzen in bekannter Weise in Lösung gebracht.

Hierauf wird die Chloridverbindung eines Metalles, wie z. B. Kalzium, Barium oder Magnesium, im Überschuß zugefügt und alsdann Natron- oder Kaliwasserglas.

Unter diesen Umständen entstehen Umsetzungen zweierlei Art. Das Kasein tritt in eine Verbindung mit den Metallen des zugefügten Chlorids und ferner entsteht eine wechselseitige Zersetzung des Chlorids und des Wasserglases, indem sich Chlornatrium, respektive Kali bildet und die Silikatverbindung des im Chlorid enthaltenen Metalles.

Letztere Verbindung, wie z. B. kieselsaure Magnesia würde sich ohne Gegenwart des gelösten Kaseins als unlöslicher Körper abscheiden. Unter den vorliegenden Verhältnissen aber gehen die Silikate der Metalle in einen kolloidalen Zustand über, ähnlich wie die Lösungen des Kaseins, und die Mischung beider Substanzen erhöht die Klebekraft der Kaseinlösung.

Passende Verhältnisse zur Herstellung derartiger Mischungen sind durch das folgende Beispiel gegeben.

Zu 600 cm³ Wasser werden 100 g Kasein zugefügt und durch einen Überschuß von Alkali z. B. 12 g Soda in Lösung gebracht. Man fügt 100 cm³ einer Lösung von Magnesiumchlorid hinzu, welche 10% des Salzes enthält und ferner 80 cm³ Wasserglas unter stetigem Rühren.

Unter diesen Umständen bilden sich die bereits beschriebenen Zersetzungen und die ausgeschiedene kieselsaure Magnesia bildet mit der Kaseinverbindung einen kleisterartigen Körper von hoher Klebekraft. Diesem Klebestoff können die bekannten Zusätze von Glyzerin, Harzen und andere für diesen Zweck benützten Stoffen gemacht werden.

Der eingetrocknete Klebestoff bildet einen festen und undurchsichtigen Körper, welcher ähnlich wie Leim in kaltem Wasser quillt und in warmem Wasser löslich ist.

XX.

Für manche Zwecke ist ein wasserbeständiges Klebemittel im Gewebe erforderlich, deren Bereitung nachstehend beschrieben wird:

20 Teile Kasein, 4 Teile feinst pulverisiertes Kolophonium und 1 Teil Kalkhydrat werden innig gemischt, mit 40 Teilen Wasser angefeuchtet und mehrere Stunden quellen gelassen. Hierauf wird das Ganze auf ein Wasserbad gebracht und unter intensivem Umrühren mit einer heißen Auflösung von 1 Teil kristallisiertem Borax in 12 Teilen Wasser vermischt. Nach Quellung des Kaseins und Abkühlen setzt man noch eine kalte Mischung von 2 Teilen Salmiakgeist 0·910 und 20 Teilen Wasser hinzu. Die geklebten Gewebe werden zwecks Erreichung völliger Wasserdichtheit nach 3 bis 4 Tagen mit Formaldehydlösung oder Formaldehyddämpfen behandelt und sofort heiß kalandriert.

XXI.

Nach einem in Amerika patentiertem Leimungsverfahren, Nr. 729.220 F. Renken, Neuyork, behandelt man zwecks Verleimens starrer oder elastischer Materialien (Holz, Leder usw.) die eine Seite des Gegenstandes mit Formaldehyd,

die andere mit Kaseinkitt und preßt zusammen. Etiketten an Flaschen ꝛc. weicht man in Formaldehyd ein, trocknet und bestreicht dann mit Kaseinleim.

XXII.

Ein Verfahren zum Kleben von Rotationsdruckpapier wird wie folgt ausgeführt. Man bestreicht mit heißer ammoniakalischer (auch Salmiakgeist), nicht zu dicker Lösung von Kasein sehr dünn die Klebestelle und läßt trocknen, was im Augenblick geschieht. Das Ende der anderen aufzuklebenden Bahn bestreicht man mit Kalkmilch und preßt diese nasse Stelle unter Hitze fest auf den trockenen Kaseinauftrag. Zur Erzeugung des heißen Druckes bedient man sich am besten eines langen schmalen Bügeleisens. Von großem Vorteil ist es, wenn der heiße Druck möglichst überall gleichzeitig erfolgt. Zwischen dem Kaseinkleister und der Kalkmilch hat folgende Umwandlung stattgefunden. Es hat sich wasserunlösliches Kalziumkaseat gebildet und Ammoniak ist frei geworden. Es ist ausgeschlossen, daß Feuchtigkeit und Temperatur irgendwelchen Einfluß auf diese Klebestellen besitzen. Die Stelle hält außerdem absolut fest und es ist nicht die Hälfte der sonst dazu verwendeten Zeit erforderlich.

XXIII.

Für die Kartonnagenfabrikation soll ein geeigneter Klebestoff nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

4·5 kg trockenes Kaseinpulver löst man nach und nach in 32 l Wasser auf, indem man das Kaseinpulver unter Rühren allmählich in das Wasser gibt; diesem Leimbrei setzt man dann $^1/_2$ kg Borax und endlich reichlich $^1/_2$ l Salmiakgeist (Ammoniak) zu. Hierauf erhitzt man die Masse unter stetem Rühren sehr langsam, ohne zu kochen, und läßt erkalten. Ist der Kaseinleim zu dick ausgefallen, so setzt man noch etwas Salmiakgeist zu.

XXIV.

Ein für gleiche Zwecke geeigneter Klebestoff läßt sich folgendermaßen herstellen:

25 Teile technisches Kasein läßt man 2 Stunden in 60 Teilen Wasser quellen, stellt das Gefäß in ein kochendes Wasserbad, fügt 20 Teile Ammoniak spez. Gew. 0·91 unter Rühren hinzu und rührt, bis die Masse völlig gleichmäßig ist und Fäden zieht. Dann setzt man unter gutem Rühren noch 20 Teile 95% denaturierten Spiritus, 5 Teile Wasserglas von 38° Bé und 2 Teile Glyzerin zu.

XXV.

Von anderer Seite wird für dieselben Zwecke eine Kaseinphosphatverbindung empfohlen:

1 Teil Kaseinhydrochlorid, erhalten durch Fällung von Kasein mit Salzsäure, wird gelöst durch Zusatz von 0·1 bis 0·12 Teilen phosphorsaurem Natrium (am besten Trinatriumphosphat) und 1 bis 3 Teilen Wasser.

XXVI.

Zur Herstellung eines Klebestoffes wird in warmer, dickflüssiger, wässeriger Flüssigkeit am besten Kaseinlösung, Harz, wie es in der Patentschrift Nr. 42.155 beschrieben ist, fein verteilt und gleich dazu in Wasser oder Alkohol gelöste Salizylsäure oder deren Salze beigemischt und weiter erwärmt, worauf die Umwandlung des Harzes in Klebestoff nach mehrmaligem Aufkochen beendet ist.

Auf 40 Teile Harz ist zirka 1 Teil Salizylsäure oder die entsprechende Menge des salizylsauren Salzes notwendig.

XXVII.

Ein sehr gutes und preiswertes Klebemittel, welches in Schuhfabriken in größeren Mengen verbraucht wird, stellt man folgendermaßen her: 100 kg frischer Standquark werden mit 12 bis 15 kg fein pulverisiertem Borax innig verrieben und hierauf einige Stunden der Ruhe überlassen. Es wird sich nunmehr eine kompakte, glasige Masse gebildet haben und sollten noch einige Quarkklümpchen vorhanden sein, dann muß das Ganze nochmals gut durchgearbeitet werden, worauf auch diese Klümpchen rasch verschwinden. Dieser Käsestoffkleber ent-

wickelt selbst bei einer Verdünnung mit 300 bis 400% weichem Wasser eine intensive Klebekraft und ist für Schuhfabriken besonders empfehlenswert. Bemerkt sei noch, daß dieser Kleber möglichst in Holz- oder Glasgefäßen aufbewahrt werden soll.

XXVIII.

Thomas Alfred Haynes in Hoboken fand, daß man Kasein durch Mischen mit Natriumkarbonat, Borax, Wasserglas und eventuell Wachs in einen Leimersatz überführen kann. (Britisches Patent Nr. 2781, 1899.)

XXIX.

Kaseinalkalilösung, Öl (Leinöl) und Teer (oder ein Kohlenwasserstoff) werden nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 788.857 zu einer als Klebstoff verwendbaren Emulsion verarbeitet. (Gaston Amédée Thubé und Louis Preaubert in Nantes.)

XXX.

Kasein wird nach Julius Talnau in Philadelphia durch Behandeln mit einem löslichen Alkali und durch Mischen mit einer Kampferlösung (Alkohol und Formaldehyd) in einen flüssigen, sich nicht zersetzenden Leim übergeführt. (Amerikanisches Patent Nr. 582.915.)

XXXI.

Feinkörniges Kasein verarbeitet Andrew A. Duhan in Neuyork zu einem Bindemittel, indem er es mit tierischem Leim kombiniert. (Amerikanisches Patent Nr. 739.657.)

XXXII.

Abgerahmte Milch kondensiert Richard Heim in Canastota (Neuyork) und dampft sie nach Ansäuerung bis zur Trockene. (Amerikanisches Patent Nr. 1,018.559.) Auf diese Weise gelingt es, ohne vorherige Abscheidung des Kaseins, Milch direkt in einen Klebestoff überzuführen.

XXXIII.

J. R. Hatmaker verarbeitet Kasein mit Bariumoxyd,

Strontiumoxyd oder Bariumhydroxyd und Wasser zu stark bindenden Klebestofflösungen. (Französisches Patent Nr. 321.601.)

XXXIV.

Nach dem französischen Patent Nr. 349.885 wird eine Kaseinboraxlösung mit Viskose (Zellulosetanthogenat) gemischt und diesem Klebemittel Asbest und Kaolin sowie Formaldehyd zugesetzt.

Herstellung der Kaseinkitte.

1. Kitt für Meerschaum.

Man löst Kasein in Wasserglas auf, rührt der Masse schnell feinpulverige, gebrannte Magnesia zu und verbraucht sie alsbald, da sie rasch erhärtet. Wenn man nebst der Magnesia auch noch das Pulver von echtem Meerschaum zufügt, so erhält man eine Masse, welche große Ähnlichkeit mit dem Meerschaum besitzt und auch zur Fabrikation von künstlichem Meerschaum verwendet wird. Das Meerschaumpulver erhält man aus den in Meerschaumwarenfabriken abfallenden Dreh- und Schnittspänen durch Pulverisieren und Schlämmen.

2. Kitt für Porzellan.

Kasein löst sich mit Leichtigkeit in Wasserglas und es bildet diese Lösung einen der ausgezeichnetsten Porzellankitte, die es gibt. Man füllt zur Herstellung derselben eine Flasche bis zu einem Viertel ihrer Höhe mit frischem Kasein, füllt dann die Flasche ganz mit Wasserglaslösung und bewirkt durch oftmaliges Umschütteln die Lösung des Kaseins.

10 Teile Kasein werden in
60 Teilen Wasserglas aufgelöst.

Der Kitt wird rasch aufgetragen und die gekitteten Gegenstände an der Luft getrocknet.

3. Kitt für Glas.

100 Teile magerer Käse,
50 „ Wasser,
10 „ gelöschter Kalk.

Der Käse wird von der Rinde befreit, in kleine Stücke

zerschnitten und mit Wasser solange abgerieben, bis eine ganz gleichartige, fadenziehende Masse entstanden ist, in welche man rasch das Kalkpulver einrührt und den Kitt sofort ver-verwendet. Derselbe verbindet nicht nur Glas mit Glas sehr fest, sondern kann auch zum Aufkitten von Metall auf Glas, Porzellan und Meerschaum (für Pfeifenbeschläge) verwendet werden.

50 Teile Kasein, 50 Teile frisches Kalkhydrat, $^3/_4$ Teil gemahlener Borax werden innig gemischt. Dieses Kaseinprodukt muß stets in wasserdichter Packung lagern. Es wird zum Kitten von Glas, Porzellan ꝛc. mit bestem Erfolg in der Weise angewendet, daß man das Pulver mit etwas Wasser zu einer streichbaren Masse verrührt, die sofort verbraucht werden muß.

Ein haltbarer Kitt besteht aus

200 Teilen Kasein,
40 „ gebranntem Kalk,
1 Teil Kampfer.

Die Pulver der Körper werden für sich allein dargestellt, sodann innig gemischt und in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Beim Gebrauche rührt man das Pulver schnell mit der nötigen Wassermenge an und verwendet den Kitt sogleich.

4. Fugenkitte für Dielen.

Man stellt solchen Kitt aus altem, magerem Käse her, von dem man die Rinde abgeschält hat, und den man so lange mit Wasser zusammenrührt und erwärmt, bis sich eine zähe, terpentinartige Masse gebildet hat, in die man in einem erwärmten Mörser so viel gelöschten, zu Pulver zerfallenen Kalk hineinarbeitet, bis eine weiche, bildsame Masse entsteht. Oder man nimmt frischen, aus abgerahmter Milch erhaltenen Käse, aus dem man die Molke gut ausgepreßt hat, und verrührt denselben mit dem Kalkzusatz wie vorher. Der Kitt muß sogleich verwendet werden, weil er schnell erhärtet. Der Käse nimmt höchstens den vierten Teil seines Gewichtes an Kalk auf. Wenn man größere Mengen gebraucht, so kann man etwas feinen Sand oder Ziegelmehl, die man vorher mit dem Kalk und etwas Wasser zu einer Masse vereint, statt des

reinen Käses anwenden. Soll der Käsekitt zwischen sehr feine Fugen gebracht werden, so ist es besser, als Lösungsmittel eine Auflösung von kohlensaurem Kali zu benützen und überschüssiges Wasser abzudampfen, oder frischen Käse mit kohlensaurem Kali zu mischen.

Ein wasserdichter Kitt für Dielen besteht aus

500 g Kasein,
4 l Wasser,
$^1/_2$ l Salmiakgeist,
250 g gebranntem Kalk

Ein anderer Kitt zum Verschmieren von Fugen bei Fußböden, Tischlerarbeiten u. dgl. besteht aus 5 Teilen frischem Käsequark und 1 Teil ungelöschtem Kalk, besitzt die Eigenschaft, steinhart zu werden und im Wasser unlöslich zu bleiben. Man vermischt denselben bei der Bereitung nach Bedarf mit Ocker oder anderen Erdfarben.

Als vorzüglicher Holzkitt wird empfohlen, gepulverten, gebrannten Kalk (1 Teil) mit 1 Teil zerriebener, trockener Käsemasse innig zu mischen und dann 1 Teil Eiweiß in die Masse einzurühren.

Ein Fußbodenkittpulver für abgenützte Fußböden stellt man her durch inniges Mischen von 10 Teilen alkalilöslichem Kasein, 2 Teilen frischen, zu Staub gelöschten Ätzkalk, 2 Teilen feinen Sägespänen und 2 bis 4 Teilen Caput mortuum. Das Pulver wird vor dem Gebrauch mit wenig Wasser zu einer Paste verrieben und darauf in die trockenen abgeputzten Spalten und Stellen gebracht.

5. Kitt für Steine.

In frischen, aus der geronnenen Milch ausgeschiedenen Käsestoff, welcher durch Abpressen von der Molke befreit ist, knetet man in einem warmen Mörser so viel zu Staub gelöschten Kalk (etwa ein Viertel des Gewichtes) hinein, daß eine weiche, bildsame Masse erhalten wird, die man sogleich verwenden muß, da sie rasch erhärtet. Um diesem Kitt, wie für Steine erwünscht, mehr Körper zu geben, vermengt man den Kalk vorher mit etwa seinem gleichen Gewichte an

feinem Sand oder Ziegelmehl und verarbeitet diese Masse mit Wasser zu einem steifen Mörtel, ehe man den Käsestoff damit verreibt. Die zu vereinigenden Flächen müssen vorher gut befeuchtet werden.

Hieher gehört auch der vorzügliche Zementkitt, welcher langsam erstarrt, große Härte annimmt und sehr gut zum Verkitten der Steinfugen gegen die Einwirkung von Wasser, Laugen usw. dienen kann. Feines Zementpulver wird hiezu mit einem Viertel seines Gewichtes an feinem Ziegelmehl gemischt und mit in Wasser befeuchtetem Kasein zu einem zähen Teig angerührt.

Folgender Kitt eignet sich recht gut zum Verkitten größerer Löcher in Werksteinen oder zum Verstreichen von Fugen zwischen Bausteinen. Er wird zusammengesetzt aus:

12 Teilen Kasein,
50 „ gelöschtem Kalk,
50 „ Wellsand.

Ein Kitt der zum Ausschmieren von Fugen in Stein und Mauerwerk dient, wird durch inniges Mischen von

1$^1/_2$ Teilen wasserlöslichem Kasein,
8 „ geschlämmter Kreide mit
2 „ gebranntem Magnesit und
2 „ feinstem Sägemehl

erhalten. Der Kitt, welcher vor Gebrauch mit Wasser zu einem Brei angerührt wird, dringt gut in die Fugen ein, erhärtet nach kurzer Zeit, läßt sich schön glätten und schwindet nicht.

6. Kittpulver für Emailgeschirr.

Die als Emailkittpulver in kleinen Tüten oder Blechdöschen in den Handel gebrachten weißen Pulver sind nach der Technischen Rundschau meist Mischungen von Kalk, Kasein, Schamottemehl, Schwerspat, Quarzmehl usw., welchen ein geeignetes Bindemittel, wie Gips, Natronwasserglas in Pulverform, Kasein o. dgl. zugesetzt ist. Werden die gekitteten Stellen hohen Temperaturen ausgesetzt, so erhalten diese noch einen entsprechenden Zusatz von Borax, welcher in der Hitze mit den übrigen Zusätzen zusammensintert. Ein derartiges Kittpulver wird z. B. gewonnen durch Vermischen von 12 Teilen Kasein,

4 Teilen Kalkhydrat (Pulver), 10 Teilen kalziniertem Borax (Pulver), 6 Teilen Natriumsilikat (Pulver), 15 Teilen Quarzmehl, 5 Teilen Glasmehl und 50 Teilen Kaolin. Vor der Verwendung feuchtet man den Kitt unter Umrühren mit etwas Wasser an und läßt ihn eine Zeitlang ruhig stehen, bis das Kasein durch die Alkalien aufgeschlossen wurde. Hierauf gibt man bis zur Breikonsistenz Wasser zu und bestreicht hiemit die zu kittenden Teile, die man fest zusammenpreßt und an der Luft trocknen läßt. Die Kittstellen müssen rost- und fettfrei sein.

7. Kitte für verschiedene Zwecke.

Nach französischem Patent Nr. 403.260 wird ein Kaseinkitt hergestellt, indem man Zement mit Kasein, Bluteiweiß oder analogen, Albumin enthaltenden Stoffen mischt.

Ferner wird ein Kaseinkitt nach Ch. Jovignot durch Erhitzen von Kasein mit Natriumphosphat, Fluorammonium und Glyzerin erhalten. (Francis X. Govers in Owego mischt Kasein und ein Alkaliphosphat und setzt dem Gemisch noch ein Alkalihyposulfit und Formaldehyd zu.

Nach Louis Henry Rogers in Wellington (Neuseeland) (Amerikanisches Patent Nr. 904.895) wird ein Kitt aus 8·75 Teilen gebranntem und gemahlenem, siliziumhaltigem Kalkstein und 8·3 Teilen Kasein unter entsprechendem Wasserzusatz bereitet.

Plastische Massen aus Kasein.

Das Kasein eignet sich vermöge seiner besonderen Eigenschaften hervorragend für die Herstellung plastischer Massen. Es kann sowohl für sich allein, als auch unter Zusatz von beliebigen Füllstoffen zu form- und preßfähigen Massen verarbeitet werden. Schon das für sich mit Kalk oder anderen alkalisch reagierenden Substanzen behandelte Kasein wird bei der Anwesenheit von nur wenig Wasser zu einer knetbaren Masse, die an der Luft nach einiger Zeit knochenhart und durchscheinend wird und sich in jeder beliebigen Farbe färben läßt; in dieser Gestalt kann sie auf der Drehbank oder mit

anderen schneidenden Instrumenten bearbeitet werden. Wird das plastisch gemachte Kasein mit anderen Substanzen, insbesondere mit feinpulverigen Körpern, wie gemahlenen Mineralien usw. vermischt, so gewinnen diese so erhaltenen Massen die Fähigkeit, namentlich bei Anwendung von Wärme, schneller auszutrocknen; immerhin muß bei diesem Austrocknen dem Umstande Rechnung getragen werden, daß alle stark wasserhaltigen Massen besonders leicht schrumpfen und auch leicht während des Trocknens reißen.

Von diesen Eigenschaften des Kaseins (besonders der hohen Bindekraft) hat die Industrie bereits ausgedehnte Anwendung gemacht; es sind sehr erfolgreiche Bestrebungen zu verzeichnen, wie z. B. Zelluloid durch Beimischung von Kasein unentzündlich zu gestalten, insbesondere aber ist das jüngste Zelluloidersatzmittel Galalith, von dem noch eingehend gesprochen wird, zu nennen. Auch hier sehen wir, wie der Geist der Neuzeit einen Rohstoff, der technisch wenig verwendet worden war, nun in hohem Maße der Industrie nutzbar macht.

Die bekannt gewordenen Verfahren sind ziemlich zahlreich, immer aber einander dadurch ähnlich, daß sie auf der Benützung von Kasein, welches beim Austrocknen hornartige Beschaffenheit annimmt, fußen.

Der besseren Übersicht wegen wurden die Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein in zwei Gruppen geschieden. In die erste Gruppe wurden diejenigen Verfahren aufgenommen, bei welchen eine Härtung der Kaseinmasse durch Formaldehyd nicht stattfindet. Die zweite Gruppe dagegen umfaßt alle jene Verfahren, bei welchen Formaldehyd als Härtungsmittel in Betracht kommt.

Die Herstellung plastischer Massen aus Kasein.

I.

Zur Herstellung form- und preßfähiger Massen benützt man Topfen oder Quark, welchen man zunächst von den wässerigen Bestandteilen befreit. Man bringt den Quark in Wasser, welches bis zum Siedepunkt oder bis nahezu an den-

selben erhitzt ist. Durch beständiges Umrühren scheiden sich die Unreinigkeiten aus, und der Käsestoff wird als zähe und klebrige Masse erhalten.

Der so gewonnene Käsestoff kann nach Erfordernis mit Farbkörpern oder anderen Materialien, wie z. B. gemahlenem Elfenbein, Knochen oder Porzellan, je nach der Beschaffenheit des darzustellenden imitierten Artikels, gemengt werden. Diese Vermengung wird bewerkstelligt, nachdem der Käsestoff zubereitet und in der erwähnten zähen und kleberartigen Beschaffenheit dargestellt worden ist. Man bringt zu diesem Behufe den Käsestoff in stark erhitztes, frisches Wasser und rührt die kleberartige Masse ungefähr während 10 Minuten in diesem Wasser um. Nach Verlauf dieser Zeit ist diese Masse weich, die Farb- oder anderen Stoffe können mit derselben gemischt und das so erhaltene plastische Material in Formen gepreßt werden.

Es lassen sich auch die geronnenen Milchklumpen, nachdem dieselben von den Molken befreit sind, aber ehe das Wasser aus denselben gepreßt oder nur teilweise aus solchen entfernt ist, gerade so wie bei der vorherbeschriebenen Verfahrungsweise in ihrem eigenen Sättigungswasser kneten, und zwar mit oder ohne Zusatz von Wasser und bei einer Temperatur, welche unter dem Siedepunkt des Wassers liegt. Die Milchklumpen aus geronnener Milch werden zu diesem Zwecke zuerst in kleinere Teile geteilt und hiebei die Fettbestandteile und andere fremdartige Beimischungen ausgewaschen und entfernt. Dadurch, daß man das Sättigungswasser in genügender Menge in der geronnenen Milch läßt, um dieselbe bearbeiten und kneten zu können, ist man imstande, die aus geronnener Milch erhaltenen Klumpen bei einer viel niedrigeren Temperatur und auch bei weitem weniger kostspieligen Weise direkt zu verarbeiten oder zu kneten und eine zähere Qualität von Kasein darzustellen. Will man diesem auf solche Weise direkt erzeugten Käsestoff Farbstoff oder andere, früher erwähnte Bestandteile beimischen, so kann dies geschehen, sobald das Fett aus dem Klumpen herausgewaschen und das Ganze durchgearbeitet ist. Hiedurch erspart man dabei die besondere Arbeit

der Beimischung der färbenden Bestandteile, nachdem die Arbeit des Durchknetens beendet ist. Der Arbeitsprozeß, welchem die Milchklumpen aus geronnener Milch, unmittelbar ehe dieselben in eine Käseform oder in eine käsige Beschaffenheit gepreßt und durch Kneten in kleine Teile getrennt, unterworfen werden, besteht in folgendem: Man nimmt abgerahmte Milch mit oder ohne Zusatz von Salz und Farbstoff und trennt, nachdem dieselbe geronnen, die Molken von der geronnenen Milch, setzt letztere aber nicht einem so starken Druck aus, daß das Sättigungswasser aus derselben herausgepreßt wird.

Bei der ersten Art des Verfahrens wird die geronnene Masse, zu ungefähr gleichen Teilen aus Kasein und Wasser bestehend, zerteilt, die fetten und fremdartigen Bestandteile ausgewaschen, und die das natürliche Sättigungswasser noch enthaltenden geronnenen Milchklumpen werden alsdann bis zu einer Temperatur von ungefähr 50 bis 80° C erhitzt. Der Temperaturgrad ist nämlich je nach der verschiedenen Beschaffenheit, welche die geronnene Milch hat, verschieden. Die so erhitzte und das natürliche Sättigungswasser noch enthaltende geronnene Milch wird alsdann ungefähr 15 Minuten lang durchgearbeitet oder geknetet, wie bei der vorherigen, verbesserten Verfahrungsweise. Hiebei ist die wässerige Masse der geronnenen Milch hinreichend plastischer Natur, um ein Kneten zu gestatten; nichtsdestoweniger kann, wenn nötig, eine geringe Menge Wasser beim Kneten zugesetzt werden. Hiebei, ebenso wie bei der zuerst beschriebenen Verfahrungsweise, erhält man das Kasein als eine zähe, kleberartige Masse. Dasselbe kann nun in Platten oder Formen irgendwelcher Gestalt gepreßt werden.

Mineralsubstanzen, Farbstoffe, Farbkörper oder sonstige feste pulverige Materialien lassen sich auch dann beimischen, nachdem die Fett- und sonstigen Bestandteile aus der geronnenen Milch herausgewaschen sind. Je nach dem nachzuahmenden oder zu fabrizierenden Artikel wird einer oder der andere der erwähnten Bestandteile oder mehrere derselben während der Arbeit des Knetens der Klumpen der geronnenen Milch beigemischt und so ein besonderer Arbeitsprozeß der

Vermischung erspart. Indessen können nach Belieben der Farbstoff oder die sonstigen Zusätze auch nach dem Kneten beigemischt werden, wobei indessen darauf geachtet werden muß, daß die ganze Masse gründlich durcheinander gemengt wird.

Das fertige Material eignet sich besonders für mannigfache Dekorations- oder Gebrauchsartikel; die weitere Verarbeitung desselben kann durch Walzen, Pressen, Formen oder auf andere Weise geschehen.

II.

Um eine preßfähige Imitationsmasse herzustellen, kann man in nachstehender Art und Weise verfahren:

Es werden reine, weiße Knochen, Knochenabfälle, Späne u. dgl. auf das feinste gemahlen, mit Kaseinlösung zu einem dicken, steifen Brei angemacht und in eisernen Formen bei einer Temperatur von 50 bis 60° C getrocknet. Die Masse wird hierauf neuerlich grob gemahlen, befeuchtet und in Formen gefüllt, in welchen sie der Hitze und einem bedeutenden Drucke ausgesetzt werden. Im Verhältnisse zu den zu pressenden größeren oder kleineren Platten werden auch größere oder kleinere Pressen angewendet, mit welchen man je nach Bedarf einen mehr oder weniger starken Druck auszuüben imstande ist. Die Pressen sind den Fallwerken ähnlich konstruiert, mit einer Dampfmaschine in Verbindung, und werden von je einem Arbeiter überwacht, welcher die Druckstärke sowie die Pressung zu beobachten hat. Die Erhitzung der Metallformen, in welchen die Masse gepreßt wird, geschieht von der Tisch- und Druckplatte der Presse aus, und zwar sind in jeder dieser Platten 2 bis 3 quer durchgehende Bohrungen befindlich, in welchen mittels Gummischläuchen eingeleitete Gasflammen die Erhitzung bewirken. Der Grad der Erhitzung muß durch Regulierung der Gasflammen stets ein gleichmäßiger sein und darf niemals bis zur Gluthitze des Metalles gesteigert werden. Der nötige Hitzegrad wird nach dem Schmelzpunkte von Metallegierungen reguliert. Das Pressen beginnt damit, daß die Metallform mit aufgesetzter Platte (dem Stempel) zuerst leer zwischen die erhitzte Tisch- und Druckplatte der Presse gestellt und so lange belassen wird, bis solche denselben Hitze-

grad wie die beiden Platten angenommen hat. Nachdem das Innere der Hohlform dünn und gleichmäßig eingefettet und eingeölt worden ist, wird die Masse in der nötigen Menge eingeschüttet, die Deckform aufgesetzt und nunmehr durch Zuschlagen der Presse die Masse allmählich zusammengepreßt. Hiebei hat der Arbeiter einige Übung und Aufmerksamkeit nötig, indem er zu bemessen hat, wann er mit dem Pressen aufzuhören und die Platte aus der Form zu nehmen hat. Die so dargestellten Platten, sobald sie genügend komprimiert sind, werden in mäßig erwärmten Räumen dem völligen Austrocknen überlassen.

Die sehr harte Masse soll derart widerstandsfähig sein, daß man eine Platte aus derselben selbst durch Aufwerfen auf einen Stein nur schwer zerbrechen kann; sie läßt sich auf der Drehbank wie Knochen bearbeiten, nimmt eine herrliche Politur an und ist vielseitiger Verwendung fähig.

Nach einem anderen Verfahren werden keratinhaltige Stoffe in alkalischen oder schwefelalkalischen Laugen unter Zusatz von Kasein, Farbstoffen u. dgl. gelöst. Das Keratin wird aus der Lösung durch Zusatz von Mineralsäure und Gerbsäure ausgefällt und die erhaltene Masse in Formen gepreßt und getrocknet.

III.

Lilienthal verwendet zur Herstellung plastischer Massen Ätzstrontian in Verbindung mit Kasein und gepulvertem Marmor oder Kalkstein in folgenden Mengenverhältnissen.

3 bis 4 Teile gepulverter Marmor oder Kalkstein,
1 Teil Ätzstrontian und
1 „ ausgepreßter Käsestoff.

Dieses Gemenge wird durch geeignete Rührvorrichtungen oder andere Mischmaschinen untereinander gemischt. Hiebei verbindet sich der Ätzstrontian mit dem Käsestoff zu einem Bindemittel außerordentlicher Festigkeit, welches den aus dieser Masse hergestellten Gegenständen eine große Härte und Festigkeit verleiht. Die gut gemischte Masse wird unter hohem Druck in Formen gepreßt.

IV.

Eine den mannigfachsten Zwecken dienliche Masse, die, bei hohem Druck zusammengepreßt, wasserdicht und auch ein vorzügliches elektrisches Isoliermaterial ist, läßt sich aus ammoniakalischer Kaseinlösung und Zellulose, eventuell mit Wasser erweichten und neuerlich geholländerten Papierabfällen und einer Mineralsubstanz, wie Magnesia, Talkum, Infusorienerde, nebst der zur Färbung erforderlichen Körperfarbe herstellen. An Stelle der Kaseinlösung kann man aber auch besonders vorteilhaft gut vom Wasser, beziehungsweise der Milchflüssigkeit abgepreßten Käsestoff und an Stelle von geholländerten Papierabfällen Alkalizellulose, wie solche leicht herstellbar ist, verwenden. Bringt man die beiden Substanzen zusammen, so geht durch den Alkaligehalt der Zellulose das Kasein sofort in Lösung, diese durchdringt die Zellulose und man erhält bei weiterer sorgfältiger Durcharbeitung eine homogene, gleichmäßige Masse, unter die man nun auch beliebige Pflanzenfasern oder pulverisierte Mineralsubstanzen verarbeiten und mit Körperfarben färben kann. Um der Masse vermehrte Wasserdichtigkeit zu erteilen, wird dieselbe noch mit einer Eisen- oder Kupfervitriollösung oder einer alkalischen Schellacklösung vermischt, gut durchgerührt und dann in Metallformen gepreßt. Die fertigen Gegenstände können wie Holz bearbeitet werden.

V.

Nach Grünes Patent löst man in einer konzentrierten Lösung von Fett- oder Harzseife so viel Kasein, als sich darin zu lösen vermag und mischt ihr als Füllmasse gepulverte Erden, Erdfarben, Kohle- oder Faserstoffe bei. Durch Zusatz von Lösungen solcher Metallsalze, welche unlösliche Seifen bilden, bringt man in der Flüssigkeit einen Niederschlag hervor, welcher die Füllkörper einhüllt und die so erhaltene Masse soll zur Anfertigung von Knöpfen, Griffen, verzierten Platten usw. geeignet sein.

Es wird bei der Darstellung dieser Masse jedoch unbedingt notwendig sein, die Formmasse gleich ursprünglich so viel als

möglich von Flüssigkeit zu befreien und die geformten Gegenstände sehr sorgfältig und langsam auszutrocknen, um das Rissigwerden zu verhüten.

VI.

Nach E. Child in Brooklyn wird frischgefällter Käsestoff (aus Milch) in heißem Wasser geknetet, bis er zu einer zähen klebrigen Masse wird und dann mit Farbenpulvern, mit Porzellanglaspulver usw. gemischt und in Formen gepreßt.

Man erhält eine zu sehr vielen Zwecken namentlich zur Darstellung kleiner Kameen und Spielsachen geeignete Formmasse, wenn man das nach vorstehend angegebenem Verfahren bereitete Kasein mit 5% seines Gewichtes Kalk und mit einem indifferenten Pulver (Kreide, Magnesia, Zinkoxyd usw.), welchem auch gepulverte Farben beigemischt werden können, mengt und in wenig feuchtem Zustand in die Formen preßt.

VII.

Eine hornartige Masse wird nach Dr. Bartels Patent dadurch gewonnen, indem Kasein von körniger und harter Beschaffenheit, zunächst einem hohen Preßdruck unterworfen und dann erst durch Einwirkung von Wärme unter Mitwirkung eines besonders hohen Druckes geknetet wird. Das Verfahren wird zweckmäßig so ausgeführt, daß das körnige harte Kasein schwach angefeuchtet in den hinteren Teil einer zylindrischen Vorrichtung eingeführt, dort zunächst einem hohen Preßdruck unterworfen und in den anschließenden, mit einer Heizvorrichtung ausgestatteten Knetraum befördert wird, wo die Knetung unter besonders hohem Druck stattfindet, worauf die ständig vorwärts bewegte Masse nach Durchtreten durch vorgeschaltete Widerstände aus der mit Mundstück versehenen Austrittsöffnung in homogener Beschaffenheit herausgepreßt wird.

VIII.

Eine sehr elastische Masse stellt Horn wie folgt her:

Getrocknetes Kasein wird in verdünnter Kalilauge gelöst und unter Zusatz einer dem angewendeten Alkali mindestens gleichen Menge Schwefel erhitzt. Hiebei lösen sich Kasein,

Kali und Schwefel zu einer klaren Flüssigkeit, die zunächst bis zur Sirupdicke eingedickt und dann nach Belieben in Platten oder Formen ausgegossen und getrocknet, oder aber durch Zusatz von Füllstoffen oder Trocken- und Hartpräparaten zu gewerblichen Zwecken geeignet gemacht wird. Beispielsweise verwendet man

200	Gewichtsteile	Wasser,
100	„	Kasein,
5 bis 10	„	Kali uud
10 „ 30	„	Schwefel.

Die Elastizität erhöht sich mit der Menge des zugesetzten Schwefels. Zur Härtung des Endproduktes dienen Bleihydroxyd, Zinkhydroxyd, Kalium- oder Natriumsilikate, während Holz, Kork, Sand, Schmirgel zum Erhöhen der Trockenfähigkeit und als Füllstoff zugesetzt werden.

IX.

Um eine elfenbeinähnliche Preßmasse herzustellen, versetzt man nach Plinatus in Bern Albumin und Kasein, sowie deren Umwandlungsprodukte (Albuminate) mit neutralen oder sauren Estern aus mehrwertigen Alkoholen und anorganischen Säuren oder aus Säuren der Fettsäurereihe oder deren Derivaten oder aus Aminofettsäuren.

X.

Eine besonders leicht polierfähige Masse läßt sich nach folgender Vorschrift herstellen:

Zu einer Lösung von 200 Teilen Kasein in 50 Teilen Salmiakgeist und 400 Teilen Wasser werden zugesetzt: 240 Teile Ätzkalk, 150 Teile essigsaure Tonerde, 50 Teile Alaun, 1300 Teile Gips und als letzte Beimischung 100 Teile Öl. Wenn diese Masse nach tüchtigem Durchkneten ganz gleichmäßig ist, passiert sie durch Walzen, um Blätter von gewünschter Stärke zu bilden, die dann getrocknet und in heiße metallene Formen gepreßt oder auch gepulvert in Formen gefüllt und einem starken Drucke ausgesetzt werden. Die geformten Gegenstände werden in ein Bad aus 100 Teilen

Wasser und 10 Teilen Phosphorsäure getaucht, getrocknet, poliert und mit Schellacklösung lackiert.

XI.

Hornähnliche Massen erhält man nach folgender Beschreibung.

Auf 100 Teile abgerahmter Milch wird Soda oder Pottasche nebst $^1/_{500}$ chemisch reiner Soda zugesetzt. Das gefällte Kasein wird von der Masse getrennt und dann zur Gärung 1 bis 3 Tage hingestellt. Die Masse wird sodann gepreßt und bei 60° C getrocknet. Die getrocknete Masse wird pulverisiert und 70 Teile derselben mit 28 Teilen Knochenmehl, Gips, Kaolin, Graphit, sowie mit 2 Teilen Stearin, Paraffin, Wachs 2c., eventuell mit einem Farbstoff vermischt. Das Ganze wird dann zu einem Brei geformt und auf 90° C erwärmt. Die Masse wird in Formen gebracht und einem Druck unterworfen. Die fertige Masse wird mit gebrannter Magnesia überbürstet, zwei Tage in Wasser gebracht und schließlich bei 20° C getrocknet.

XII.

Zur Herstellung einer beinartigen Masse erwärmt man Milch auf etwa 60°, setzt eine beträchtliche Menge Borax zu, erhitzt weiter auf etwa 90°, unter Zusatz von Chlorbaryum oder einem anderen die Ausscheidung des Kaseins bewirkenden Mineralsalz, wäscht und preßt den gebildeten Niederschlag aus und zermahlt ihn unter Zusatz von Essigsäure, Soda oder einem anderen Lösungsmittel für Kasein. Aus der so erhaltenen Masse kann man in durch Dampf erhitzten Formen Platten pressen, welche, wie es in dem patentierten Verfahren heißt, solchen aus Knochen oder aus Zelluloid ähnlich sind.

XIII.

Ein Verfahren zur Verbindung einzelner Folien zwecks Herstellung von Platten für Dominosteine u. dgl. Gegenstände bildet den Gegenstand des D. R. P. Nr. 293.510.

Es ist nämlich bisher nicht gelungen, aus Kasein durch

Druck hergestellte Platten vor oder nach dem Erhärten haltbar und auf einfachem Wege miteinander zu verbinden. Versuche, die Verbindung solcher Platten vor der Härtung herbeizuführen, schlugen gänzlich fehl. Selbst wenn sie unter Anwendung von Wärme dem höchsten Druck unterworfen wurden, haben sie sich entweder sofort oder später bei der nachfolgenden Härtung oder Trocknung voneinander getrennt. Der andere Weg, Platten im schon gehärteten und getrockneten Zustande zusammenzusetzen, besteht darin, daß sie an der Verbindungsstelle sorgfältig geschliffen, alsdann an dieser mit einem geeigneten Bindemittel bestrichen und schließlich unter Druck getrocknet werden. Dieser Vorgang erfordert große Erfahrung und Geschicklichkeit und verursacht bedeutende Kosten. Demgegenüber besteht der Gegenstand der vorliegenden Erfindung in der haltbaren Vereinigung von Platten, die noch weich und ungehärtet sind. Das Verfahren besteht darin, zwischen die noch plastischen Platten eine aus einer Schichte von angefeuchtetem, pulverförmigen Kasein bestehende Zwischenlage zu bringen und die Platten unter Anwendung von Wärme einem hohen Drucke auszusetzen. Hiebei wird die pulverförmige Zwischenschichte plastisch, und es findet durch ihre Vermittlung eine Vereinigung der einzelnen Platten zu einer homogenen Masse statt. Durch dieses Verfahren ist man in der Lage, Platten herzustellen, deren Flächen verschieden gefärbt sind. So kann man z. B. Platten für Dominosteine in Schwarz und Weiß herstellen. Man kann ferner bei Wahl sehr dünner Platten von verschiedener Tönung und Farbe z. B. eine geäderte Elfenbeinplatte in Weiß gewinnen.

XIV.

Ein Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse, die sich leicht formen und pressen läßt, dabei vermöge ihrer bedeutenden Plastizität schmiegsam und biegsam ist und sich dadurch vorteilhaft von den bekannten ähnlichen Substanzen auszeichnen soll, ließ sich Schwarzenberg patentieren. Die neue Masse wird durch Mischen entsprechender Mengen von Kasein, Stärke, Gelatine, Glyzerin, Paraffin und α-Naphtolsulfosäure unter Zusatz von geeignetem Füllmaterial hergestellt; man verfährt dabei wie folgt:

Lufttrockenes Kasein wird in wässeriger Boraxlösung gelöst, und die Boraxlösung zu der in Wasser aufgeschwemmten Stärke zugesetzt, und zwar wird für die Stärke und das Kasein so viel Wasser benützt, daß ein dicker Brei entsteht. In diesen Brei gibt man geschmolzenes Paraffin und Gelatine, die zweckmäßig mit etwa 1% ihres Gewichtes Glyzerin vermischt ist. Die Verteilung erfolgt dann durch intensives Umrühren. Zu dem obigen Gemisch wird dann ein entsprechendes Quantum α-Naphtolsulfosäure und wenn notwendig, Füllmaterial gesetzt. Zur Entfernung des größten Teiles des Wassers wird darauf die ganze Masse in Platten ausgewalzt. Wenn notwendig, kann sie vollständig durch Einlegen in Spiritus entwässert werden. Die entwässerte Masse wird dann mit essigsaurer Tonerde behandelt.

Wenn man die Masse in starken Stücken erhalten will, so verfährt man am besten derart, daß man sie erst in einzelne, möglichst dünne Platten und in entsprechender Anzahl aufeinanderlegt und durch einen möglichst großen Druck miteinander verbindet. Wenn man dabei beispielsweise Platten verschiedener Färbung nimmt, lassen sich auf diese Weise eigenartige Schichtungen und Muster erzielen.

Als Ausführungsbeispiel seien die folgenden Gewichtsverhältnisse angegeben:

50 Teile gewöhnliches, reines, lufttrockenes Kasein, 50 Teile Stärke, 25 Teile Gelatine, 0·25 Teile Glyzerin, 7 bis 10 Teile Paraffin und 15 bis 20% der obigen Gesamtmenge α-Naphtolsulfosäure.

Als zur Verwendung geeignet hat sich u. a. eine 1·4-α-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther erwiesen, die aus α-Naphtol durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte hergestellt wird.

XV.

Zur Herstellung einer hauptsächlich aus Kasein und Nitrozellulose bestehenden zelluloidähnlichen Masse löst man nach dem Patente der Kasein Co., Neuyork, die beiden Substanzen für sich in einem gewöhnlichen Lösungsmittel, wie z. B. Eis-

essig, und mischt die Lösungen, oder man löst das Kasein in einem besonderen Lösungsmittel und bringt diese Lösung dann zusammen mit einer Lösung aus Nitrozellulose und Kampfer oder anderen Ingredienzien, die mit Alkohol verdünnt sein kann. Das Mischen des Kaseins mit der Nitrozellulose kann auch vor dem Verdünnen erfolgen.

100 kg Nitrozellulose werden mit 40 bis 50 kg Kampfer, welcher in 50 bis 60 kg 95 bis 96%igem Alkohol gelöst ist, versetzt. Zum Plastischmachen des Kaseins verfährt man folgendermaßen: 1. Eintauchen des Kaseins 24 bis 40 Stunden lang in eine wässerige Boraxlösung (bis 5 kg Borax auf 100 kg Wasser) oder in ein anderes Kaseinlösungsmittel, z. B. kohlensaures Natron; Trocknen, Eintauchen in Alkohol oder Azeton, Schwefeläther, Essigsäure, einige Stunden Trocknen oder Pressen der Masse und Mischen mit der Nitrozellulosemasse. 2. Eintauchen des Kaseins 24 bis 48 Stunden lang in eine Boraxlösung oder ein anderes Kaseinlösungsmittel, welchem man 3 bis 4 Teile Alkohol oder ein anderes Nitrozelluloselösungsmittel zufügt. Man walzt nun beide Kasein- und Nitrozelluloseprodukte 3 bis 4 Stunden auf einem Walzwerk innig zusammen und erhält eine durchsichtige oder durchscheinende, völlig homogene Masse, welche in Blätter von 5 bis 10 mm Dicke ausgezogen wird. Diese Blätter preßt man wie in der Zelluloidfabrikation aufeinander und zerschneidet dann den Block in Platten gewünschter Stärke. Mineral- oder organische Farbstoffe können der Masse leicht zugesetzt werden.

XVI.

Das Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzmittels aus Gelatine und Kasein besteht darin, daß einem Gemenge aus Leim oder Gelatine, das nach dem Aufquellen in Wasser geschmolzen ist, Kasein und Natronwasserglas zugesetzt werden und die Masse darauf in bekannter Weise mit einem Härtemittel unlöslich gemacht wird. Von den bekannten unterscheidet sich das neue Verfahren zunächst dadurch, daß ein Verrühren des Gelatine- und Kaseingemisches mit einer Kiesel-

säurelösung überhaupt nicht stattfindet, sondern das Gelatine- und Kaseingemisch nur einen Zusatz von Natronwasserglas erhält und daher auch der Vorgang des Abstumpfens der Säure durch Ätzkali oder Ammoniak fortfällt. Das Verfahren liefert im Gegensatz zu dem bekannten, das eine undurchsichtige, getrübte Masse ergibt, ein durchsichtiges, helles Produkt, dessen leichte ungefährliche Herstellung, absolute Unbrennbarkeit und leichte Bearbeitungsmöglichkeit das Verfahren gemäß der Erfindung vorteilhaft von dem bekannten Verfahren unterscheidet. Das Verfahren wird beispielsweise folgendermaßen ausgeführt: 200 g Leim oder Gelatine werden nach dem Aufquellen in Wasser in der Wärme geschmolzen, worauf 30 g Kasein und 30 g Natronwasserglas und eventuell ein durchsichtiger Farbstoff zugesetzt werden. Die Masse wird gut vermengt, sodann filtriert und auf nivellierten Glastafeln ausgeschüttet. Nach dem Trocknen wird die Masse in Gerbebädern, Chromalaun oder Tannin, Alaun u. dgl., einige Stunden gelassen. Das Fabrikat ist schon vor der gänzlichen Austrocknung wasserunlöslich geworden. Nach vollständiger Trocknung erhöht sich die Widerstandskraft bedeutend. D. R. P. Nr. 281.541 vom 12. November 1913. Graf Franz von Kageneck in Wien.

XVII.

Eine dem Zelluloid ähnliche Masse erhält man auch, wenn (nach Pat. Nr. 138.783) an Stelle des reinen Kaseins dem Zelluloid eine Verbindung von Kasein mit einem Metalloxyde zugesetzt wird. Will man einen durchsichtigen Stoff erzielen, so ist das Aluminiumkaseinat das geeignetste; will man einen weißen Stoff erzielen, so wählt man Zink- oder Magnesiumkaseinat, und wenn man färbige Stoffe herstellen will, so verwendet man die Kaseinate des Mangans, Eisens, Kupfers und Nickels. Vor der Vermengung mit der Nitrozellulose wird das Kaseinat wiederholt sorgfältig gewaschen, und zwar zum Schlusse unter Verwendung von 1 bis 5% Borax, wodurch die Masse bildsamer und die Mischung mit den übrigen Bestandteilen erleichtert wird.

XVIII.

Zur Herstellung eines Zelluloidersatzes nach Starza mischt man geschmolzenen Leim oder geschmolzene Gelatine mit Kasein und Natriumsilikat und härtet das Ganze, z. B. mit Alaun.

XIX.

Eine kautschukähnliche Masse wird aus einem Gemisch von Kasein und vegetabilischen Ölen hergestellt. Die vegetabilischen Öle können roh oder geschwefelt benützt werden. Wegen der Billigkeit eignen sich besonders Rizinusöl, Rüböl, Leinöl. Das mit den Ölen zu mischende Kasein kann in beliebiger Weise gewonnen werden.

Es wird entweder getrocknet (in Pulverform gebracht) oder durch Abpressen vom Wasser befreit oder endlich in irgend einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. in Alkali oder Borax gelöst. Bei Anwendung von getrocknetem (pulverförmigem) Kasein oder des durch Abpressen des Wassers gewonnenen teigigen Kaseins wird das geschwefelte Öl (oder das rohe Öl) derart durch Kneten beigemischt, daß eine gallertartige, durchaus gleichmäßige Masse entsteht; bei Anwendung einer Kaseinlösung hingegen wird nach dem Verfahren von Jung, Brecher und Kittel diese durch entsprechend langes Kochen eingedampft, bis sie zu einer knetbaren Masse eingedickt ist, und mit den rohen oder geschwefelten Ölen gemischt.

Das Gemenge aus Kasein und vegetabilischen Ölen kann dann entweder für sich oder aber in Mischung mit Kautschuk oder Harzen zu einer homogenen Masse verarbeitet werden. In dieser Masse, welche mehr oder weniger Harze neben dem Kaseingemenge enthält, bildet das Kaseingemenge einen Ersatz für den Kautschuk. Dem Gemische werden je nach Qualität und der Beschaffenheit, welche das zu erzeugende Produkt erhalten soll, andere in der Gummiindustrie verwendete Materialien und eventuell auch Farbstoffe beigemengt, wie z. B. Bleiglätte, Kreide, Kalk, Pech u. dgl. Das Kaseingemenge, eventuell in Mischung mit Gummi und anderen Harzen, bildet das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gummi-

surrogatwaren als Ersatz des bisher ausschließlich angewendeten Kautschuks. Die Masse mit den Zusätzen wird in Formen gebracht und getrocknet, sowie nötigenfalls unter Zusatz einer entsprechenden Menge Schwefel, gleichgültig, ob rohe oder geschwefelte Öle verwendet worden sind, einer Vulkanisierung unterworfen.

XX.

Eine für Isolierzwecke geeignete Masse besteht aus einem Gemisch von aus Magermilch gewonnenem Kasein mit in Alkohol beziehungsweise Terpentinöl gelösten Harzen, vornehmlich Mastix oder Sandarak, nebst etwas Bernstein. (D. R. P. Nr. 106.466.)

XXI.

Gemäß nachstehender Vorschrift kann ein dem Linoleum ähnliches Material erzeugt werden.

50 bis 80 Teile Albumin,
50 " Kasein,
20 " 40 " zerkleinerte Kork- oder Lederabfälle,
2 " 4 " Schwefelblumen und
15 " 16 " Natronlauge

werden innigst gemischt und in Streifen ausgewalzt. Die Hauptbestandteile sind Alkalialbuminat und Alkalikaseinat.

XXII.

Zur Darstellung plastischer Massen wurden bereits Eiweißkörper mannigfacher Art, wie Kaseine, Blutalbumin usw. in Anwendung gebracht. Die aus denselben hergestellten Gegenstände hatten den Übelstand, daß man denselben dauernde Festigkeit nicht verleihen konnte. Sie wurden nach mehr oder weniger kurzer Zeit brüchig und konnten daher trotz ihrer Billigkeit und schweren Brennbarkeit ihre Gleichwertigkeit mit Zelluloid nicht behaupten. Nach Dr. Herzmanns Patent wird diesem Übelstand abgeholfen, und zwar auf folgende Weise: Die Eiweißkörper im allgemeinen, wie Globuline, Kaseine, Nukleine, Kleberproteine, Albumosen, Keratin, Elastin, werden mit einer Metallverbindung (Metalloxyd oder Metallsalz) und einem Reduktionsmittel — mit

Ausnahme von Formaldehyd — versetzt, wodurch das Metall reduziert und in überaus fester und fein verteilter Form in der Masse ausgeschieden wird. 100 g Kasein werden mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung ($^1/_4$ g reines Silber) gemischt und dann mit einigen Tropfen Kajeputöl oder einem anderen reduzierend wirkenden ätherischen Öl versetzt, welches den Sauerstoff aus dem aufgelösten Silber aufnimmt, worauf sich dasselbe zwischen den Poren des Eiweißkörpers als rein weißer, metallisch dichter Körper absetzt oder es werden 100 g getrockneter Kleber mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung ($^1/_2$ g reines Silber) vermischt und mit Weinsäure solange erwärmt, bis das Silbersalz vollständig zu Silber reduziert ist.

XXIII.

Die als Ersatz für natürliches Horn verwendete Masse besteht im wesentlichen aus 60 Teilen eines Zementes, 10 Teilen Kalziumsulfat, 5 Teilen Klebestoff, 5 Teilen Paraffin oder ähnlichen Körpern, 20 Teilen Farbstoff. Die angegebenen Verhältniszahlen sind nicht absolut bindend, sondern lassen sich in bestimmten Grenzen anders wählen. Alle Bestandteile werden trocken fein pulverisiert, innig miteinander gemischt, die fertige Mischung geht durch eine Reihe von engmaschigen Sieben, so daß das aus dem letzten Siebe austretende Produkt in hohem Maße feinkörnig ist. Zwecks Bindung des Pulvers wird eine Leimgelatine- oder Käsestoffmischung hinzugefügt, so daß eine teigähnliche Masse entsteht, welche wieder durch Walzen oder Kollergänge vollständig homogen gemacht wird. Aus dieser Masse lassen sich dann beliebige Gegenstände, wie Knöpfe, Perlen usw. durch Pressung, Prägung, Dehnen der Masse in Platten, Stäben usw. oder sonst beliebige Bearbeitungsweise herstellen.

XXIV.

Zur Herstellung von Kofferwänden, sowie für andere technische Zwecke werden z. B. pastische Massen in der Weise erzeugt, daß man feines Korkmehl zu gleichen Teilen mit einem Gemenge von trockenem Kasein (Quark) und gelöschtem Kalk innig mischt, dann mit Wasser zu einem Brei anrührt und

mehrere Millimeter hoch zwischen grobfädiges Gewebe bringt und mit diesem durch Preßwalzen lauft läßt. Die auf diese Weise hergestellten Platten unterwirft man, um ihnen eine besondere Festigkeit zu geben, einem beträchtlichen Druck und erhitzt sie darauf auf 100 bis 200° C. Um dem Suberit eine größere Bruchfestigkeit zu verleihen, mischt man der Masse bei der Herstellung 3 bis 5% Fasern oder Haare bei und setzt auch zur Erhöhung der Feuersicherheit noch geringe Mengen Asbest, Kieselgur oder Ammoniumsulfat und Wasserglas zu. Um die guten Eigenschaften des Suberits nicht zu vermindern, dürfen nach Angabe des Patentes diese Zusätze nicht mehr als 10% vom Gewicht des verwendeten Korkmehls betragen.

XXV.

Nach W. Gutwasser (D. R. P. Nr. 73.072) werden wasserfeste Fußbodenplatten durch Vermischen von Sägespänen beziehungsweise Holzabfällen mit in Spiritus gelöstem Schellack und Käsekitt und heißes Pressen der Masse hergestellt. Nach dem Zusatzpatent Nr. 74.025 eignet sich diese Masse auch zur Herstellung wasserfreier, temperaturbeständiger plastischer Verzierungen und Gebrauchsgegenstände. Falls die aus solcher Masse gepreßten Gegenstände die in der Presse erhaltene Form ganz genau beibehalten müssen, unterläßt man zweckmäßiger den Zusatz von Käsekitt.

XXVI.

Zur Herstellung einer plastischen Masse erwärmt man nach O. Schönfeld (D. R. P. Nr. 85.886) Milch auf etwa 60°, setzt eine beträchtliche Menge Borax zu, erhitzt weiter auf 90° unter Zusatz von Chlorbarium oder einem anderen die Ausscheidung des Kaseins bewirkenden Mineralsalz, wäscht und preßt den gebildeten Niederschlag aus und zermahlt ihn unter Zusatz von Essigsäure oder von Borax oder einem anderen Lösungsmittel für Kasein. Aus der so erhaltenen Masse kann man in durch Dampf erhitzten Formen Platten pressen, welche solchen aus Knochen oder aus Zelluloid ähnlich sind.

XXVII.

Für eine Kunstholzmasse verwendet Chermaile Kaseinschellacklösung, wobei Galalithabfallstoffe, Holzmehl und etwas Holzasche als Füllmittel dienen.

Die Masse läßt sich leicht färben und bearbeiten und nimmt eine glasartige dauernde Politur an. Das Bindemittel Kasein mit Schellack wirkt auf die Bildung der Politurschichte vorteilhaft ein.

XXVIII.

Einen elastischen Kunstkork erhält Raschig auf folgende Weise: Korkstückchen werden mit einem in der Hitze festwerdenden Proteinbindemittel unter Druck in hohem Vakuum zur Entfernung eingeschlossener Luftteilchen bei einer 70 bis 80° C nicht überschreitenden Temperatur behandelt.

XXIX.

Plastische Massen für Goldleisten sollen sich nach folgender Vorschrift herstellen lassen: 8 Teile gequollener Leim von hoher Gallertfestigkeit, 32 Teile Wasser, 40 Teile Schlämmkreide, 16 Teile Papierbrei und 4 Teile Leinölfirnis. An Stelle von Leim kann man zur Herstellung der für Rahmenleisten benützten Tonholzmassen auch Dextrin oder Kasein als Bindemittel verwenden; diese Massen sind ebenfalls bearbeitungs- und politurfähig, sowie bei Mitverwendung von Glyzerin auch hinreichend elastisch. Zur Lösung des Kaseins verwendet man im vorliegenden Fall am besten Kalk oder Borax und seien nachstehend zwei Kompositionen genannt: 10 Teile Kasein, 12 Teile gelöschter Kalk, 36 Teile Wasser, 2 Teile Glyzerin, 35 Teile Schlämmkreide, 5 Teile Holz- oder Korkmehl. Oder 8 Teile Kasein, 4 Teile Borax, 47 Teile Wasser, 35 Teile Kreide, 6 Teile Asbestmehl. Diese Kompositionen sind in gleicher Weise für Verzierungsmassen verwendbar, wie die bekannten Gips-, Zellulose- und Papiermachémassen.

XXX.

Nach dem D. R. P. Nr. 64.350 wird ein Holzersatz für Flachreliefs zur Benützung für Tapeten u. dgl. aus

Fließpapier gewonnen, das, mit einer Mischung von Kaseinkalk und Mehlkleister befeuchtet, in eine Form eingedrückt wird, deren Vertiefungen mit einem Kitt aus Mehlkleister, Sägemehl und Terpentin ausgefüllt werden.

XXXI.

In Verbindung mit Kalk findet Kasein beispielsweise bei der Herstellung von Preßpulver für Flachreliefs nach D. R. P. Nr. 33.339 wie folgt Verwendung: Feine Sägespäne werden durch Imprägnierung mit Seifenwasser und Kalkmilch hydraulisiert und nach dem Trocknen an der Luft mit einer Mischung von Kasein und gebranntem, an der Luft zerfallenem Kalk vermischt. Hiebei ist zu beachten, daß letztere Mischung erst dann hinzugefügt wird, wenn der Kalk das Kasein bereits zu einer breiartigen Flüssigkeit aufgelöst hat. Nachdem die hydraulisierten Sägespäne von dieser Flüssigkeit gänzlich durchfeuchtet und durchdrungen sind, werden sie an der Luft getrocknet und sind nun preßfähig. Geeignete Mischungsverhältnisse sind: 5 bis 30 l Sägespäne, 0·1 bis 0·5 l Fettseife, 3 bis 8 l Kasein und 0·3 bis 3 l gebrannter, an der Luft zu Staub zerfallener Kalk.

XXXII.

Für Gebrauchsgegenstände geeignet erweist sich die von Porter angeführte Masse. Holzstoff wird mit unlöslichem Silikat, z. B. Talk und Wasser gemischt, mit Natriumresinat und Kasein versetzt, dazu wird Tonerdesulfat gegeben, gut durchgemischt und dann wird geformt und getrocknet.

XXXIII.

Libs in Sansheim bei Mülhausen, bringt als Holzersatz ein Produkt heraus, welches aus einer Mischung von Kasein, Leim, Holzabfällen, Ammoniak, Aluminiumazetat und Farbstoffen besteht.

XXXIV.

Die Fußbodenbelagmasse gemäß dem Patent Nr. 181.605 (Laktoleumwerke G. m. b. H. in Berlin) besteht aus in Wasser löslichem Kasein (alkalisch gemachtes Kasein),

pflanzlichen oder tierischen Fasern und Wasser nebst Glyzerin und in Terpentin gelösten Harzen. Diese Masse wird in kleblichem und zähflüssigem Zustande auf den Fußboden aufgetragen und ergibt alsdann einen fugenlosen, elastischen und wasserdichten Belag. Ähnliche Zusammensetzung zeigt die Belagplatte der Deutschen Bodenbelag-Gesellschaft Stuttgart Stegmayr & Maurer in Stuttgart (Schweizerisches Patent Nr. 30.839), die aus einem Unterlageteil und einer darauf haftenden Masse aus gefärbtem Kasein, Terpentin, einem Harz und pflanzlichen oder tierischen Fasern besteht.

XXXV.

Für verschiedene Zwecke geeignet ist die Holzmasse, welche in dem D. R. P. Nr. 203.367 angeführt wird. 33 Teile Kasein, das bei schwacher Erwärmung in Ammoniak gelöst wurde, wird mit 8 Teilen Leinöl, 4 Teilen Harz, 100 Teilen Holzmehl und vegetabilischem Fasernmaterial, z. B. Jute, Flachs usw. vereinigt, das vorher mit Alkalien behandelt, gebleicht und in gleicher Faserrichtung angeordnet wurde.

XXXVI.

Eine plastische Masse für Reliefauftragungen stellen Th. Hoy in Hamburg und J. Michael in Berlin (D. R. P. Nr. 193.404) in der Weise her, daß sie einem Gemisch von Kasein, Öl, Harz und Farbstoffen Leim und Eigelb zufügen zu dem Zwecke, durch den Leim eine gute Trocknung und Härtung der Masse an der Luft zu erzielen und durch den Fettgehalt und die Quellfähigkeit des Eigelbs die beim Trocknen der übrigen Stoffe eintretende Volumenverringerung wieder auszugleichen.

XXXVII.

Als Bindemittel zur Herstellung verschiedener Kunststoffe verwendet Litzler eine Masse, die man durch Mischen von Quarz, Kasein, Kalk, Bleioxyd, Knochen, Zellulose, Balata und Leinöl herstellt. Mit dieser Pasta lassen sich Pulver aus Torf, Holz, Baumwolle, Gips, Magnesia usw. mischen und zu homogenen Massen verarbeiten.

XXXVIII.

Auf ein Verfahren zur Herstellung dichter und fester Preßkorkplatten, insbesondere für Fußboden- und Wandbelege, erhielt die A.-G. für patentierte Korksteinfabrikation und Korksteinbauten vorm. Kleiner & Bockmayer in Wien das D. R. P. Nr. 288.319. — Es ist bereits bekannt, Preßkorkplatten für Verkleidungen oder Beläge in der Weise herzustellen, daß durch Zusammenpressen von gedämpftem oder durch Wasser durchfeuchtetem Korkschrot in einer Form ein Preßkorkblock erzeugt wurde, der dann in seiner Form durch Erwärmung getrocknet und hierauf in einzelne entsprechend dünne Platten zersägt wurde. Dieses Verfahren hat aber eine ganze Reihe schwerwiegender Nachteile. Um das erforderliche dichte Gefüge der Enderzeugnisse zu erhalten, mußte der Preßkorkblock unter sehr großem Druck zusammengepreßt werden, wodurch der folgende Trockenprozeß erschwert würde, indem der verdichtete, die Wärme schlecht leitende Block von außen sehr stark erhitzt werden mußte, wenn die Erwärmung auch bis zu den inneren Teilen des Blockes vordringen sollte. Eine andere Art der Herstellung solcher dünner Platten besteht darin, daß diese von vornherein einzeln in entsprechenden Formen durch Zusammenpressen der nötigen Korkmengen erzeugt werden, was aber den Nachteil hat, daß die bei diesem Verfahren erforderlichen Manipulationen zu langwierig und umständlich sind. Um die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens zu verbessern, ist man dazu übergegangen, die einzelnen Korkplatten aus zwei verschiedenen Korksorten herzustellen, indem in die Preßform zunächst eine dünne Schichte besten Korkmaterials und darauf minder feines und dafür wohlfeileres Korkmaterial aufgeschüttet wird, worauf bei dem nachfolgenden Pressen ein Preßling mit einer aus gutem Kork bestehenden, verdichteten Oberfläche entstand. Es ist aber klar, daß diese Aushilfsmittel die Wirtschaftlichkeit des an sich umständlichen Verfahrens nur ungenügend heben konnte. Alle die hier angeführten Nachteile werden bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung vermieden. Dieses Verfahren besteht darin, daß eine entsprechende Anzahl dünner, durch Zerteilung eines unter

geringem Druck hergestellten getrockneten Preßkorkblockes erhaltener Schichten aufeinandergelegt und dieses Paket einem höheren Druck ausgesetzt wird, als der war, der bei der Herstellung des Ausgangsblockes verwendet wurde. Darauf werden die so erhaltenen gepreßten und dichteren Platten durch Erwärmung getrocknet, wobei zwei Fälle möglich sind. Wird bei niedrigen Temperaturen getrocknet, um Veränderungen der Korksubstanz zu verhindern, so werden die einzelnen Schichten durch ein geeignetes Bindemittel aufeinandergeklebt. Werden höhere Temperaturen aufgeboten, so ist die Verwendung eines besonderen Bindemittels nicht erforderlich, da die aus der Korksubstanz bei höheren Temperaturen auftretenden Destillationsprodukte die Verbindung der einzelnen Schichten untereinander bewirken. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem eingangs erwähnten bekannten vor allem dadurch, daß die Preßkorkblöcke, von denen ausgegangen wird, in dünne Schichten zerteilt werden, was ohne jeden Abfall und ohne besondere Schwierigkeit auf der Fourniermaschine geschehen kann. Von diesen so erhaltenen dünnen Schichten werden so viele aufeinandergelegt, als zur Herstellung der gewünschten Platten benötigt werden und diese Schichten gegebenenfalls durch ein Bindemittel, wie z. B. Kaseinharzkitt oder einen anderen wasserbeständigen Kitt, miteinander verbunden. Die nach dem Pressen dieser Pakete erhaltenen Platten besitzen einen so kleinen Querschnitt, daß sie ohneweiters auch durch eine nicht allzu große Erwärmung getrocknet werden können. Man benötigt nämlich nicht, wie bei den anderen bekannten Verfahren, allseits geschlossene Formen, sondern nur Deckteile derselben, zwischen welchen die aufeinandergelegten Korkplatten untergebracht werden, was den bedeutenden Vorteil besitzt, durch das Fernbleiben der Seitenwandungen des Paketes der Feuchtigkeit den ungehinderten Austritt zu ermöglichen. Die einzeln hergestellten Platten besitzen ein sehr dichtes Gefüge, und sind auch an ihren Oberflächen ganz glatt, erfordern aber zu ihrer Herstellung insgesamt eine einfachere Handhabung als die früher erwähnten, einzeln von der Einfüllung des Korkschrotes bis zur endgültigen Pressung herzustellender Platten. Zur

Erleichterung des Pressens und Verdichtens können die Schichten oder Pakete vor dem Pressen eingedämpft oder mit Wasser durchfeuchtet werden, wodurch die Schichten geschmeidiger werden. Man kann auch die Platten aus Schichten verschieden guten Korkes herstellen, so daß also die Vorderseite aus einem besseren Material besteht als die Rückseite, um das Erzeugnis zu verbilligen. Es kann also die oberste oder vielleicht auch die zwei obersten Schichten aus einem besseren Material bestehen als die unteren Schichten und zu diesem Zwecke werden zwei Ausgangspreßkorkblöcke hergestellt, um Schichten verschiedener Güte zu erhalten, die dann entsprechend miteinander zu Paketen vereinigt werden können. Die Dämpfung oder Durchfeuchtung des Korkes vor dem Pressen kann auch nur auf die oberste Schichte, gleichgültig, ob diese aus besserem oder demselben Material besteht wie die übrigen Schichten, beschränkt werden, wodurch nur diese oberste Schichte geschmeidiger wird und bei der gemeinschaftlichen Pressung stärker verdichtet wird als die anderen Schichten. Dies hat auch den Vorteil, daß die Korkplatte eine höhere Elastizität bewahrt und anderseits, da die unteren Schichten weniger zusammengedrückt werden, zur Erreichung einer gewissen Dicke der Platte eine geringere Korkmenge ausreicht. In jedem Falle erhält man Korkplatten von großer Gleichartigkeit und Widerstandsfähigkeit mit vollkommen dichter und glatter Oberfläche und diese Platten können derart rationell und wohlfeil hergestellt werden, daß sie mit jedem, auch nur einigermaßen guten Holzbelag in Wettbewerb treten können, dabei aber jeden Holzbelag durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften (hervorragende Isolierwirkung gegen Wärme und Schall, völlige Volumbeständigkeit usw.) übertreffen, abgesehen von der ganz eigenartigen ästhetischen Wirkung.

XXXIX.

Ein für Isolierzwecke geeignetes Material erhält Karl Mijnssen gemäß Französischem Patent Nr. 411.298, indem man Schichten von Zelluloseazetat mit solchen von Nitrozellulose, Harz, Asphalt, Gelatine und Kasein verbindet.

XL.

Als Linoleumersatz ist die nach dem Verfahren von Simon Amundsen und E. Aug. Rasmussen in Kopenhagen erhältliche Masse geeignet. Es werden Harz und Pflanzenöl zusammengeschmolzen, mit einem Überschuß an Kalk aufweisenden Kaseinkalk zu einer homogenen Masse gemischt, mit Korkmehl o. dgl. zusammengeknetet, in Platten geformt und geknetet.

XLI.

Mit dem Namen „Caseilith" bezeichnet man ein durchsichtiges, plastisches und unentzündbares Produkt aus einem Gemisch von Nitrozellulose, Kasein und Glyzerin.

XLII.

Einen Zelluloidersatz stellen Eugene Cadort und Emil Degraide in Deville in nachstehender Weise her: Zelluloid wird zunächst gebleicht mit Hilfe eines Doppelsalzes von Natrium- und Magnesiumhyposulfit und nach Behandlung mit einer Säure, die erhalten wird durch Lösen gleicher Teile Melasse und Stärke und Erhitzen der wässerigen Lösung mit Salpetersäure von 36° Bé, und danach innig mit Camphogine (hergestellt durch Einwirken gasförmiger Salzsäure auf Terpentinöl unter Zugabe von Chlorzink), einer alkoholischen Zinkchloridlösung und Albumin, Kasein o. dgl. vermischt.

XLIII.

Hornartige Körper werden aus Kasein oder anderen Eiweißkörpern in der Weise erzeugt, daß der Rohstoff in Form eines feinen Mehles mit einer geringen Menge Wasser vermischt und die noch mehlige Masse unter Hitze und Druck bearbeitet wird. Die Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens trägt in ihrem unteren Teile eine Rühreinrichtung, die die Kaseinteilchen fein verteilt, während Wasser eingestäubt wird. Im oberen Teil der Vorrichtung befindet sich ein Schaber zur Auflockerung der oberen Schichten. Die Verstäubung des Wassers kann durch Luftdruck oder Dampf geschehen. Ammoniak oder Natriumbikarbonat oder andere gasentwickelnde Salze können dem Kasein zugegeben werden.

XLIV.

Nach L. Wagemann erhält man einen künstlichen Meerschaum, wenn man ein inniges Gemisch von 1 Teil Zinkweiß mit 6 Teilen gebrannter Magnesia mit der zur Bildung einer knetbaren Masse erforderlichen Menge Ammoniakkasein zusammenmischt und trocknen läßt.

XLV.

Aus pulverisiertem Kasein, Wasser, Barythydrat und Farbstoff gewinnt John A. Just in Neuyork (Amerikanisches Patent Nr. 713.809) eine plastische Kaseinmasse; H. von Dunham in Neuyork mischt dem trockenen Kasein des Handels oxalsaures Natron und Borax bei und erzielt dadurch eine für Formzwecke geeignete Masse. (Amerikanisches Patent Nr. 717.085.)

XLVI.

Das Verfahren von Hansen und Westengaard betrifft die Herstellung hornartiger Massen aus Kasein. Der britischen Patentschrift zufolge gehen dieselben zu diesem Zwecke in der Weise vor, indem sie Kasein zu einem trockenen Mehl oder Pulver verarbeiten und je 7 Teile dieses Pulvers mit 28 Teilen Knochen, Kaolin, Gips, Graphit o. dgl. und Wasser zu einem steifen Brei anrühren und gleichzeitig auf 90° C erwärmen, dann wird der Brei bei 10 bis 15 Atmosphären Druck in heißen Formen gepreßt; die gekühlten Massen werden mit gebranntem Magnesit überstäubt und zwei Tage lang in Wasser aufbewahrt, worauf man sie bei 25 bis 30° C trocknet.

XLVII.

Ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen für Walzen der Textilmaschinen bildet den Gegenstand des Amerikanischen Patentes Nr. 104.956. Die Überzüge werden aus Gemischen von Leim, Gelatine u. dgl., Glyzerin, einem inerten gepulverten Stoff (Ton), ferner von Kasein und einem Lösungsmittel wie Natriumwolframat, Borax, gepulverten Metallerz (Antimonerz) und Lanolin, Leinöl, Terpentin oder Ichthyolöl hergestellt.

XLVIII.

Schließlich sei noch auf das Verfahren zur Herstellung von an natürlichen und künstlichen Steinflächen festhaftenden Massen des Gottlieb Hauser in Zürich hingewiesen. Es werden für genannten Zweck Kaseinleimpulver, eine Auflösung von Harzen in trocknenden Ölen, eine Auflösung von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln, Leinöl und ein Brei aus gelöschtem Kalk und Wasser miteinander verrieben.

Herstellung plastischer Massen aus Kasein unter Verwendung von Formaldehyd.

I.

Der älteste und wohl auch bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das Galalith.

Die Herstellung der Galalith genannten plastischen Massen, welche in den mannigfachsten Formen und Färbungen dem praktischen Gebrauche dienen, gründet sich auf die Verwendung einer Kasein-Formaldehydverbindung, welche sich Adolf Spitteler und Wilh. Krische patentieren ließen.

Die Genannten führen Kaseinlösungen oder eingetrocknetes lösliches Kasein mittels Salzen oder Säuren in unlösliche Verbindungen über und lassen auf die so erhaltenen Produkte gasförmiges oder gelöstes Formaldehyd einwirken. (D. R. P. Nr. 127.942, Österr. Patent Nr. 3101.)

Die technische Verwertung der Eigenschaft des Kaseins, durch Formaldehyd unlöslich zu werden, bildete übrigens schon früher den Gegenstand des D. R. P. Nr. 107.637 der Chemischen Fabrik auf Aktien von E. Schering in Berlin. Gemäß dieser Erfindung werden Kasein, Albuminlösungen und die flüssigen Umwandlungsprodukte des Leims und der Gelatine dadurch in unlösliche Form gebracht, indem die mit Formaldehyd versetzten Lösungen der genannten Stoffe auf Platten ausgegossen und getrocknet werden.

Für die Galalithfabrikation ist auch die Herstellung eines möglichst klaren, nicht milchigen Kaseins von Bedeutung, für welche zunächst das D. R. P. Nr. 115.681 vom

15. Juli 1899 von Adolf Spitteler in Prien (Oberbayern) maßgebend ist. Dasselbe lautet:

Von den billigen, nur wenig gereinigten technischen Kaseinen erhält man bekanntlich trübe Lösungen, aus welchen sich nur mehr oder weniger durchscheinende, nicht aber durchsichtige Produkte erhalten lassen. Zwar geht nach Lundberg (Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie, Bd. VI, S. 13) das Kasein selbst in schwach alkalischen Lösungen rasch in Alkalialbuminat über, doch bleiben solche Lösungen sowohl beim Erhitzen als beim tagelangen Stehen unverändert milchigtrüb, wenn unreines Kasein verwendet wurde, sie lassen sich auch durch beliebig oft wiederholtes Filtrieren nicht klären. Werden solche Lösungen gefällt, so fallen die die Durchsichtigkeit beeinträchtigenden Stoffe zusammen mit dem Kasein oder Alkalialbuminat nieder, und man erhält nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlages ein in dickeren Lagen undurchsichtiges Produkt.

Es wurde jedoch die Beobachtung gemacht, daß durch Einwirkung von Ätzalkalien sich die undurchsichtigen Stoffe abscheiden und klare Kaseinlösungen erhalten werden. (Siehe Tabelle nächste Seite.)

Technisches Kasein wird mit dem dreizehnfachen Gewichte Wasser gemischt, in welchem $2^1/_2$% Na_2O vom Gewichte des trockenen Kaseins gelöst ist.

Es ergibt sich eine gleichmäßige, milchigtrübe Lösung. Diese Lösung wird allmählich mit weiteren Mengen einer 5%igen Ätznatronlösung versetzt, wobei folgendes beobachtet wurde.

Selbst die doppelte Menge Ätznatron bewirkte keine weitere Veränderung, jedoch wurde aus der klaren Lösung durch Zusatz größerer Mengen 20%iger Natronlauge Kaseinnatrium gefällt, das bei Zusatz von Wasser wieder in Lösung ging.

Die Art der Einwirkung von Ätzalkalien ist ganz verschieden, je nach der Menge des angewendeten Alkalis. Man kann selbst das Mehrfache der zur Lösung des Kaseins nötigen Menge Alkali zusetzen, ohne daß eine sichtbare Ver-

Gesamtgehalt an Ätznatron auf das trockene Kasein berechnet	Verhalten der Kaseinlösung	Gesamtgehalt an Ätznatron auf das trockene Kasein berechnet	Verhalten der Kaseinlösung	Einige weitere Beobachtungen
2½%	Ziemlich dünnflüssige graue, undurchsichtige gleichmäßige Lösung	12	Gallertartig schwach grünlich, ganz homogen durchscheinend, wie gekochte Stärke aussehend	
3½%	Noch etwas dünnflüssiger als zuerst	13	Gallerte dünner	Eine Probe, mit kaltem Wasser geschüttelt, trennt sich in Flüssigkeit und Niederschlag
4½%	desgl.	14	Vollkommen wasserklare Lösung, scheidet sich vom weißlichen, schlammigen, sehr voluminösen Niederschlag	
5%	desgl.			
6%	desgl.			
7%	desgl.			
8%	desgl.			
9%	desgl.			
10%	Farbe weißer Spuren von Verdickung			
11%	Dicke Gallerte			
11%				
11%*)				

*) Beim Kochen einer Probe molkenartig grün werdend und beim Stehen sich in eine nicht ganz klare Flüssigkeit und Bodensatz trennend.

änderung eintritt, die Lösung wird eher dünnflüssiger. Wird jedoch mit dem Zusatz von Ätzlauge fortgefahren, so zeigt sich

im Gegenteile starke Verdickung, und schließlich tritt eine Scheidung in der Weise ein, daß eine vollständig wasserklare, das Kasein enthaltende Flüssigkeit entsteht, während die undurchsichtigen Teilchen sich als Schlamm niederschlagen.

Weitere Versuche haben ergeben, daß Wärme, Konzentration der Lösung, sowie längeres Stehen die Scheidung begünstigen, ferner, daß man die Abscheidung der undurchsichtigen Stoffe auch durch einmaligen Alkalizusatz sehr rasch erzielen kann. Auch auf andere Art als mittels Ätzalkalien hergestellte Kaseinlösungen und sogar die Milch selbst lassen sich in der beschriebenen Weise in eine klare Lösung und einen Niederschlag scheiden. Je nach dem Grade der Verunreinigung und der angewendeten Temperatur ist die resultierende klare Flüssigkeit farblos oder auch grünlichgelb, bräunlich oder rot gefärbt.

Schon weil die verschiedenen technischen Kaseine infolge ihrer verschiedenen Herstellungsart bekanntlich sehr abweichende Lösungsverhältnisse zeigen, läßt sich keine bestimmte, auf alle Fälle passende Mindestmenge für das zur Trennung nötige Alkali angeben, doch gibt hierüber ein Vorversuch raschen Aufschluß.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen klaren Kaseinlösungen lassen sich nach Entfernen der abgeschiedenen Teilchen in ähnlicher Weise verarbeiten wie die trüben Kaseinlösungen. Beispielsweise kann man das Kasein aus der Lösung mittels Säure fällen und den Niederschlag an Stelle von gewöhnlichem Kasein verwenden oder man kann den Niederschlag trocknen, wobei er vollständig durchsichtig wird, und zu künstlichem Bernstein, Jet u. dgl. verarbeiten.

Beansprucht ist das Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß man Kaseinlösungen oder ungelöstes Kasein in Gegenwart von Wasser mit einem derartigen Überschuß von Ätzalkali versetzt, daß eine Abscheidung der undurchsichtigen Teilchen eintritt, das Kasein dagegen in klarer Lösung erhalten wird, aus welcher nach erfolgter Entfernung der undurchsichtigen Teilchen das Kasein abgeschieden und in beliebiger Weise weiter verarbeitet wird.

Das Zusatzpatent Nr. 141.309 vom 5. März 1902 ist dadurch gekennzeichnet, daß man die ursprünglich verwendeten Ätzalkalien ganz oder teilweise durch kohlensaure Alkalien ersetzt. Es haben nämlich weitere Versuche ergeben, daß auch die kohlensauren Alkalien eine klärende Wirkung ausüben, wenn sie den trüben Kaseinlösungen in einer weit größeren Menge zugefügt werden, als zur Lösung von freiem Kasein erforderlich ist. Die durch die kohlensauren Alkalien bewirkte Zersetzung ist weniger eingreifend als die durch Ätzalkalien, deren Wirkung sich auf die in den Kaseinlösungen enthaltenen schwefelhaltigen Verbindungen erstreckt, was sich durch mehr oder weniger intensive Gelbfärbung der geklärten Lösung, beziehungsweise des daraus gefällten Kaseins unliebsam bemerkbar macht, wenn nicht äußerst vorsichtig operiert wird. Wo es daher in erster Linie darauf ankommt, ein möglichst farbloses Produkt zu erhalten, ersetzt man vorteilhaft die ätzenden Alkalien teilweise oder selbst ganz durch kohlensaure.

Beispielsweise wurden 250 l Milch, welche durch scharfes Zentrifugieren von sämtlichen abscheidbaren Teilchen befreit war und sich durch wiederholtes Zentrifugieren nicht weiter klären ließ, mit 3·5 kg Soda (= etwa 40% des vorhandenen Kaseins) versetzt. Die Farbe änderte sich nach kurzem Stehen, und beim erneuten Zentrifugieren fand jetzt wieder eine Abscheidung schmierig-schlammiger Teilchen statt. Das aus der erhaltenen Flüssigkeit mit Säuren gefällte Kasein erwies sich in dünneren Schichten als ungefärbt und durchsichtig.

Bei dem D. R. P. Nr. 147.944 vom 19. Februar 1901 handelt es sich um ein Verfahren, getrocknetem Kasein die für die Herstellung plastischer Massen erforderliche Plastizität zu verleihen, und ist dasselbe dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete Kasein vor dem Pressen anstatt mit Wasser mit geringen Mengen einer geeigneten Säure, z. B. Essigsäure, befeuchtet wird.

Das frisch ausgefällte, nasse Kasein der Milch ist plastisch und läßt sich überaus leicht in beliebige Formen pressen. Die aus frischem Kasein gepreßten Gegenstände sind jedoch ihres hohen Wassergehaltes wegen sehr schwierig zu

trocknen, ohne daß sie sich werfen und rissig werden; auch ist das frische Kasein rascher Zersetzung unterworfen. Der Verwendung des unbegrenzt haltbaren, trockenen Kaseins steht anderseits der Übelstand entgegen, daß beim Verarbeiten des frischen Kaseins in üblicher Weise zu Handelskasein die ursprüngliche Plastizität verloren geht; selbe läßt sich auch durch Befeuchten nicht wieder erhalten, so daß ein unverhältnismäßig hoher Druck und Wärme nötig sind, um aus demselben homogene Massen zu erhalten. Man läuft dabei auch Gefahr, daß Farbe und Härte der Gegenstände durch die gesteigerte Hitze leiden.

Es wurde nun gefunden, daß sich beim getrockneten Handelskasein die ursprüngliche Plastizität dadurch wieder herstellen läßt, daß man dasselbe mit einer Spur Säure verbindet, was am einfachsten in der Weise geschieht, daß man das Kasein vor dem Pressen anstatt mit reinem Wasser mit einer schwachen oder sehr verdünnten Säure befeuchtet. Der nötige Säuerungsgrad, der naturgemäß bei den verschiedenen Kaseinen des Handels etwas verschieden ist, läßt sich jeweils durch einen Vorversuch mit Leichtigkeit feststellen.

Zur Herstellung harter Kaseinmassen, wie Galalith, führt man Kaseinlösungen oder getrocknetes, lösliches Kasein mittels Salzen oder durch Säuren in unlösliche Verbindungen über und läßt auf diese Formaldehyd einwirken.

Über die spezifische Einwirkung des Formaldehyd auf das Labkasein, das sich bereits in koagulierter, unlöslicher Modifikation befindet, ist nichts Genaueres bekannt. In der Praxis hat sich die Tatsache ergeben, und ist auch der Gegenstand des wichtigsten Patentes auf diesem Gebiete, daß das Material zuerst durch die Formolisierung technisch brauchbar, unquellbar in Wasser, härter und elastischer wird. Die Formolisierungs- oder Härtebäder bestehen aus gemauerten und mit Asphalt ausgestrichenen Kanälen oder auch aus Weißblechkästen, die aber zur Ermöglichung der Zirkulation der Härteflüssigkeit untereinander verbunden sein müssen. Die Konzentration der Lösung soll immer gleichmäßig erhalten bleiben, eine ungenügende Formalisierung ergibt später erfahrungsgemäß brüchiges

Material und kann dadurch sehr großen Schaden anrichten. Nach Kenntnis des Verfahrens wurde der ganze Inhalt mehrerer Trockenapparate durch einen derartigen Fehler entwertet. Die Zeitdauer der Formolisierung richtet sich, wie Ing. Stich in „Kunststoffe“ ausführt, erstens nach dem Wassergehalt des zu härtenden Materials, zweitens nach der Konzentration der Formaldehydlösung, drittens nach der Stärke des zu härtenden Materials der Platten, Stäbe und Röhren. Eine hohe Konzentration der Lösung wirkt günstig und auf den Härteprozeß beschleunigend, doch geht man im Interesse der Arbeiter der Härteabteilung meistens nicht über eine 35%ige Lösung. Falls man jedoch für genügende Lüftung der Räume, die recht hoch ausgeführt sein sollen, Sorge trägt, ist die Anwendung der 42%igen technischen Formaldehydlösung ohne weitere Verdünnung nicht als zu bedenklich zu bezeichnen. Eine Härtung des Materials durch Formaldehyddämpfe ergibt eine gewisse Ersparnis, wurde aber bis jetzt in der Praxis der eintretenden Komplikationen wegen nur versuchsweise ausgeführt. Ist der Wassergehalt des plastischen Materials noch erheblich, so empfiehlt sich eine leichte Vortrocknung. Man kann dann die Konzentration des Härtebades leichter konstant erhalten und auch die normale Formolisierungszeit leichter einhalten. Platten von 2 mm Dicke bleiben etwa 10 Tage im Härtebad. Die Zeitdauer sinkt und steigt mit dem Verhältnis der Oberfläche des Materials zu seinem Volumen, ist also bei Stäben größer als bei Platten und Röhren. Für die Arbeiten in der Härteabteilung sind gewisse sanitäre Vorsichtsmaßregeln zu treffen. Dazu gehören u. a. eine genügende Lüftung der Räume und weiter die Verwendung von Gummihandschuhen, die es verhindern, daß die Hände der Arbeiter dauernd mit der Härteflüssigkeit in Berührung kommen. Ein Mittel zur Verhinderung des Zusammenklebens der Platten, der Stäbe und des Röhrenmaterials ist das Bestreuen der Oberfläche mit Talkum; auch vergrößert das anhaltende Talkum die Verdunstungsoberfläche und wirkt so günstig auf den Trockenprozeß.

Der hornähnliche Grundstoff läßt sich durch Zusatz von

Färbemitteln zur Kaseinlösung oder durch Einkneten von Erden, Holzstoff, Korkpulver usw. in das gefällte Kasein vor der Formaldehydbehandlung zu mannigfach gefärbten und verwendbaren Massen verarbeiten. Z. B. wird eine Jet- oder Ebenholznachahmung erhalten, wenn die Kaseinlösung mit 2% Ruß versetzt und mit Bleiazetat gefällt wird; der Niederschlag wird mit Wasser verrieben, in einen Rahmen auf eine saugende Tuchunterlage gebracht. und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit vorsichtig getrocknet. Das Trocknen muß sehr langsam geschehen, um die Bildung von Rissen zu vermeiden, nimmt daher einige Monate in Anspruch. Die schließlich erhaltene dunkelgraue Platte wird vollständig mit Formaldehyd getränkt und erscheint nach dem Trocknen und Polieren tiefschwarz und glänzend. Setzt man vor der Fällung beliebige Farben zur Kaseinlösung, so erhält man hornartige Produkte in jeder Färbung. Benützt man zur Kaseinfällung Nickelsulfat, so ergeben sich schöne grüne, durch Anwendung von Kupfersulfat eigenartig blaugrüne Massen usw. Ferner können Mineralfarben mit dem frisch gefällten Kasein entsprechend verrührt werden, und man erhält sehr gelungene Marmorimitationen, besonders hübsche und neue Effekte werden endlich durch Verteilen von Bronzepulvern in naturfarbenes oder gefärbtes Kasein — in allen Fällen vor dem Härten mit Formaldehyd — erzielt. Die Gummiwarenfabriken Harburg-Wien erzeugen durch Pressen der Kaseinmassen mittels starker hydraulischer Pressen Galalithplatten in der Dicke von 2 mm aufwärts, ferner mittels eigens gebauter Schlauchpressen Galalithstäbe und -röhren; sie dienen zur Herstellung mannigfachster Drechslerwaren, Messerhefte, Federhalter, Schirm- und Stockgriffe, Schachfiguren, Zigarrenspitzen und Mundstücke zu solchen, Dosen, Knöpfe, Dominosteinen, Spielmarken, Einlagen für Tassen, farbige Möbelverzierungen anstatt farbiger Gläser und vieles andere werden heute aus Galalith verfertigt, teils in Wien und Gablonz, teils in Nürnberg.

Durch Pressen der Kaseinniederschläge in geeignete Formen werden Rücken für Bürsten, Haarnadeln, Ringe, Schmuckgegenstände, auch Platten zur Fabrikation von Kämmen

aller Art hergestellt; nach dem Pressen folgt die Behandlung mit Formaldehyd. Bei dünnen Gegenständen kann sogar das Pressen erst nach der Behandlung mit Formaldehyd vorgenommen werden.

Galalith wurde vergleichend mit Zelluloid einer Anzahl von Prüfungen unterzogen und läßt sich über die erhaltenen Ergebnisse das Nachstehende ausführen:

Im spezifischen Gewichte stimmen die beiden Stoffe nahe überein. Galalith besitzt je nach der Farbe, d. h. den vorhandenen Beimengungen, 1·317 bis 1·35 spezifisches Gewicht, Zelluloid 1·34 bis 1·4. Die Härte des Galaliths ist ein wenig kleiner als die von Kalkspat, also etwa 2·5, die des Zelluloids ist unter 2; Galalith läßt sich mit der Säge oder auf der Drehbank gut bearbeiten. Galalith nimmt beim Polieren höheren Glanz an als Zelluloid. Die Elastizität des Zelluloids ist dagegen größer. Durch längeres Eintauchen in kochendes Wasser wird Galalith wohl wie Horn weich und biegsam, ist aber nicht so vorzüglich formbar wie Zelluloid. Fette oder Öle, Benzin, Äther, Alkohol greifen Galalith nicht an, ebenso verdünnte Säuren.

Beide Materialien haben sehr gute Isolierfähigkeit gegen Elektrizität gemeinsam. Bei einigen Versuchen mit 2 mm dicken Platten von Zelluloid und von Galalith, die im elektrotechnischen Institute der Technischen Hochschule in Wien vorgenommen wurden, fand bei einer Stromspannung von 16.000 Volts noch kein Durchschlagen statt. Die großen Vorteile, welche aber jedenfalls Galalith gegenüber dem Zelluloid besitzt, liegen in seiner absoluten Geruchlosigkeit und in seiner Schwerbrennbarkeit. In eine Flamme gehalten, verkohlt Galalith nur unter Aufblähen und Verbreitung von üblem Geruch, ähnlich wie Horn, während Zelluloid bekanntlich sofort entflammt und unter Ausstoßung starker Kampferdämpfe rasch weiter brennt. Die Schwerbrennbarkeit und das vorzügliche Isoliervermögen gegen Elektrizität sichern dem Galalith gewiß eine große Zukunft auf dem Gebiete der Elektrotechnik.

Für die Verwendbarkeit des Galaliths für Zwecke der Elektrotechnik sprechen verschiedene Eigenschaften. Zunächst wird

es als um zirka 28 bis 30% elastischer geschildert wie Hartgummi und die leichte Verarbeitungsfähigkeit des Galaliths gerühmt. Das Material läßt sich leicht hobeln, drehen und fräsen und stumpft die Werkzeuge nur unbedeutend ab.

In bezug auf Isolierfähigkeit und Durchschlagswiderstand erreicht Galalith jedoch nicht ganz die Eigenschaften des Hartgummis. So weist z. B. Hartgummi der Harburger Gummi-Kamm-Co. nach einer Prüfung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt folgende Isolationswerte auf:

Isolationsprüfung,
vorgenommen an Platten von 55 mm Durchmesser.

	Spezifisches Gewicht	Stärke in mm	Megohm
Reiner Hartgummi .	1·15	0·3	75 . 10^6
" " .	1·15	0·42	1000 . 10^6
" " .	1·15	1, 3, 5 und 17	über 2000 . 10^6
Eisenhartgummi (elektrot. Qualität)	1·4 bis 1·5	1	100 . 10^6
		3, 5 und 25	über 2000 . 10^6

Mit Galalith angestellte Versuche ergaben folgendes Resultat:

Isolationsprüfung,
vorgenommen an Platten von 55 mm Durchmesser.

	Spezifisches Gewicht	Stärke in mm	Megohm
Naturfarbiges (blond) Galalith	zirka 1·4	2 bis 3	wenig über 2000 . 10^6
Gefärbtes (schwarz u. rot) Galalith . .	" 1·4	2 " 3	2000 . 10^6
Gefärbtes (schwarz u. rot) Galalith . .	" 1·4	4 " 10	über 2000 . 10^6

Nach einer Prüfung des Galaliths, welche Herr Professor Dr. Voller im Physikalischen Staats-Laboratorium zu Hamburg unternahm, beträgt der Durchschlagswert bei 2 mm Platten-

dicke bei blondem Galalith (ungefärbtes Produkt) 16·8, bei einer schwarz gefärbten Platte 15·2 und bei stärkeren Platten 12·0. Hiebei bedeuten die Zahlen diejenigen elektrischen Luftschlagweiten in Zentimeter, welche die zum Durchschlag einer 1 cm starken Platte des betreffenden Materials erforderliche elektrische Spannung haben muß. Die Durchschlagszahlen des Harburger Hartgummis liegen zwischen 20 und 30. Bei gewöhnlichen Glas- und Porzellansorten bewegen sich diese Durchschlagswerte zwischen 15 und 20, und man kann somit sagen, daß Galalith den ungefähr gleichen Durchschlagswiderstand zeigt wie Porzellan.

Zur Verwertung der bei der Galalithfabrikation und Bearbeitung entstehenden Abfälle wurden bereits verschiedene Wege betreten.

Gewöhnlich handelt es sich um Abfallstoffe der Drehereibetriebe, also um mehr oder weniger feinsträhnige Drehspäne. Die Erfahrung hat tatsächlich gezeigt, daß man dieses Material nur schwer einer Wiederverwertung zuführen kann, wenn man insbesondere die Bindungseigenschaft des Materials nicht kennt. Die einfachste Verwertung des Materials ist für Verpackungszwecke als Füllmasse. Bei der erwähnten Wiederverwertung strebt man aber offenbar eine Neuzuführung der Abfallstoffe für Industriezwecke an und in diesem Falle haben sich, wie O. Schwarzbach („Kunststoffe", 1917) ausführt, folgende Verwendungsarten bis jetzt als zweckentsprechend erwiesen:

Die Drehspäne werden gesammelt, getrocknet und zwecks Entfernung eventuellen Schmutzes in ein 20%iges alkalisches Laugenbad gebracht, wo die Abfälle kurze Zeit liegen bleiben. Hierauf füllt man die Späne in grobmaschige Säcke und läßt sie im Flußwasser abspülen, um sie sodann abermals zu trocknen. Das Trocknen soll möglichst in staubfreien Räumen (Trockenkammern) geschehen. Das Material zeigt sich jetzt bereits spröde und läßt sich leicht zu feinem Pulver vermahlen. Um nun dieses Pulver richtig weiter zu verwenden muß man sich vor Augen halten, daß der Grundstoff, aus dem das Galalithmaterial besteht (Käsestoff), durch die Fällung beziehungsweise Versetzung mit Metallsalzen und die Gerbung

mittels Formaldehyd eine chemische Verbindung eingegangen ist. Es ist daher von Vorteil, wenn man die mehlartigen Abfälle längere Zeit einem schwachen Laugenbade aussetzt, mit Wasser auswäscht und vor der Weiterverarbeitung abermals gut trocknen läßt. Bleiben die Abfälle zu lange im Laugenbade liegen, so tritt ein Fäulnisprozeß ein. Ratsamer ist es daher, wenn man das Material immer wieder mit frischem Wasser auswäscht und neuerlich dem Laugenbade aussetzt. Ist diese Arbeit sorgfältig erledigt, so kann man zur Weiterbehandlung übergehen, und zwar trocknet man das Pulver neuerdings und mischt es nachträglich je nach dem Verwendungszwecke mit Kaseinleim oder Phenolharzlösungen. Man bereitet sich zu diesem Zwecke aus frisch gefälltem Kasein, das mit Boraxwasser angerührt wurde, eine breiartige Masse, deren Mischungsverhältnis folgendes ist: 50 Teile Abfallmehl, 70 Teile Käsestoff und 100 Teile 10%iges Boraxwasser. Die Mischung wird im Wasserbade erwärmt und hierauf unter Druck gesetzt oder aber gleich in gewünschte Formen gepreßt. Man kann zum Zusammenmischen der Stoffe gleich auch durch Farbenzusätze eine entsprechende Umsetzung des Materials vornehmen, anderseits läßt sich auch die neue Masse im Farbbade beizen. Die dem Abfallmehl noch innewohnenden Salzverbindungen sorgen für eine entsprechende Härtung des Materials, doch ist es unerläßlich, um dasselbe gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig zu machen, das Material nochmal mit einer 40%igen Formaldehydbeize zu behandeln. Die auf diese Weise neu gewonnene Kunstmasse zeigt dieselben Eigenschaften wie das ursprüngliche Material, läßt sich nach dem Trocknen leicht bohren, drehen und polieren und kann also neuerlich verschiedenen Industriezwecken als Rohstoff zugeführt werden.

Bei Verwendung von Phenolharzen ist die Bindung noch wesentlich vereinfacht, da hier die Abfallstoffe nur als Füllmaterial dienen und also die bekannten Phenolkunstmassen verbilligen. Bei der Zusammenmischung zeigt es sich jedoch nur so häufig, daß die Farbstoffe des Galalithmaterials sich durch das Bindemittel verändern, weshalb man sich also vorher stets durch Vorversuche über die Tonbeständigkeit der Galalith-

farben vorher überzeugen muß. Für verschiedene Kunstgußmassen verwendet man ebenfalls das Abfallmehl, und zwar rührt man es mit Alabastergips gemischt an, dessen Anrührwasser aus einer Schellack-Leimlösung besteht. Diese Massen zeigen meist nach dem Trocknen ein bleiähnliches Aussehen, lassen sich nach dem Härten im Formalinbade abwaschen und weiterverarbeiten, wobei es sich zeigt, daß die bekannte Brüchigkeit des Gipses bedeutend herabgemindert wurde. Jedenfalls wäre es angezeigt, wenn man die Versuche noch mannigfach nach verschiedenen Richtlinien ausbauen würde, damit die Wiederverwertung des Galalithabfallmaterials noch erweitert wird.

II.

Man vermischt eine Kaseinlösung innig mit einer Harzlösung, bringt dann in bekannter Weise die vegetabilischen oder animalischen Stoffe in die Mischung ein und setzt schließlich behufs Koagulierung des Kaseins Formalin zu. Man kann die Masse in noch plastischem Zustande auf eine Unterlage aus Draht-, Rohr- oder Strohgeflecht bringen, um ein isolierfähiges und bruchfestes Produkt von geringem Gewichte zu erhalten. (D. R. P.)

III.

Das Verfahren von F. Lebreil bezweckt, Kasein bildsam zu machen, so daß man es ebenso wie Zelluloid bearbeiten kann, indem man Blöcke in Schnitte von beliebiger Dicke schneiden kann.

Bisher konnte man dem Kasein nicht die notwendige Bildsamkeit verleihen, um es in eine homogene Masse umzuwandeln, welche erlaubt, Blöcke von angemessenen Eigenschaften herzustellen.

Durch die Anwendung des vorliegenden Verfahrens wird dem Kasein eine Zähigkeit und eine Elastizität verliehen, wie diese dem Zelluloid eigen sind.

Das patentierte Verfahren besteht im Wesen im Behandeln von vorteilhaft frisch gefälltem Kasein mit einem Keton, wie Azeton oder einem Derivat desselben.

Man geht folgendermaßen vor: Es wird Kasein genommen, das vorteilhaft bei hoher Temperatur ausgefällt wurde. Dieses Kasein wird so vollständig wie möglich getrocknet und man setzt ihm, ohne es zu lösen, ungefähr 2% Azeton zu, indem man das Ganze in einem über 100° C erhitzten Autoklaven mischt; man erhitzt ungefähr ¼ Stunde und gießt dann das Gemenge durch an der Vorrichtung unten vorgesehene Löcher in Wasser, wobei das Ausgießen unter Druck und in Form sehr feiner Strahlen stattfindet.

Je nach den gewünschten Ergebnissen (z. B. um die Durchsichtigkeit zu erhöhen), kann man dem Kasein zuerst 2% Salpetersäure zusetzen, in Wasser gießen, wie dies früher angegeben wurde und dann den gleichen Vorgang unter Ersatz der Säure durch Azeton wiederholen; durch das Wasser werden die löslichen Salze ausgeschieden. Das Produkt kann dann ganz in der gleichen Weise behandelt werden wie Zelluloid.

Das auf angegebene Weise nur mit Azeton oder vorher mit einer Säure und dann mit Azeton behandelte Kasein weist nicht nur die Vorteile der Bildsamkeit und der Löslichkeit auf, sondern zeigt auch die bemerkenswerte Eigenschaft, daß es von unlöslichmachenden Mitteln, wie Formaldehyd sehr leicht durchdrungen wird, so daß Stücke von 3 cm und mehr Dicke vollständig durchdrungen werden.

Den geschilderten Produkten können Fremdstoffe einverleibt werden, wie Metalloxyde, um das Kasein weiß erscheinen zu lassen oder um ihm eine andere gewünschte Färbung, sowie jene Eigenschaften zu erteilen, die man eben erwartet.

Das Azeton kann durch seine Derivate oder durch seine Homologen ersetzt werden; von diesem sind u. a. geeignet: Ketonsäuren, wie Azetessigsäure, Äthylenazetessigsäure nebst ihren Äthyl- und Phenylestern, dann Azetylazeton, Azetonylazeton usw.

IV.

Es ist bereits bekannt geworden, plastische Massen aus Kasein derart herzustellen, daß man das Kasein mit einem Phenol oder einer Säure der aromatischen Reihe, z. B. Alpha-

naphtol, Betanaphtol, Benzoesäure, Hydrochinon, Pyrokatechin, Resorzin, Salizylsäure oder mit Harnstoff mischt und sodann zwischen mäßig erwärmten Walzen durchführt, bis sich eine kompakte Masse bildet.

Die so hergestellten Kaseinprodukte haben den Nachteil, daß sie bei ihrem unter Druck stattfindenden endgültigen Formen an den Matrizen anhaften, was das Aussehen des Endproduktes beeinträchtigt und Unzukömmlichkeiten in der Fabrikation mit sich bringt. Weiters kristallisiert die dem Käsestoff beigemengte Verbindung und die Kristalle bilden an der Oberfläche des Produktes weiße Flecken, wodurch dessen Aussehen und Benützung wesentlich beeinträchtigt wird.

Um bei einem aus einer Mischung von Kasein und einer der oberwähnten Verbindungen hergestellten und gehärteten Kaseinprodukt, welches durch Hitze jederzeit plastisch gemacht werden kann, die oben angeführten Nachteile vollständig zu beseitigen, wird gemäß der Erfindung (Österr. Pat. Nr. 43.463) das Kaseinprodukt entweder sofort nach dem Walzen oder nach der endgültigen Formgebung entweder in ein Bad von Formaldehydlösung getaucht oder aber der Wirkung von Formaldehyddämpfen ausgesetzt.

V.

Platten aus Kaseinmassen stellt H. Stephan in Berlin auf folgende Art her: Man bringt eine Alkalikaseinlösung auf eine ebene Unterlage, taucht die nach dem Erstarren entstandene Platte kurze Zeit in eine Lösung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd, trocknet dann und führt nach dem Trocknen die Umsetzung in das Alkalikaseinat und die Härtung zu Ende. Um geformte, auf Gegenstände aller Art direkt verarbeitbare Gebilde aus Kaseinmassen zu erzeugen, bringt man eine gegebenenfalls mit Füllmitteln versetzte Auflösung oder Aufschlämmung von Alkalikaseinat auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und eines Erdalkalisalzes, läßt die zuerst schwimmenden Gebilde sich nach einiger Zeit zu Boden setzen, entfernt sie nach genügender Härtung aus der Flüssigkeit und trocknet sie. Man befreit die gehärteten Gegenstände vor dem Trocknen durch Waschen mit Erdalkalisalzlösungen oder mit

Wasser von überschüssigem Formaldehyd. Beispielsweise wird 1 kg Kasein, durch Säure gefällt, in 3 l 1%iger Natronlauge warm gelöst und mittels einer Verteilungsvorrichtung auf eine Lösung von 5 kg Chlorkalzium in 100 l Wasser, die mit 5 l 40%igem Formaldehyd versetzt ist, gegossen. Dieselbe Kaseinlösung wird auf Glasplatten gegossen, kurze Zeit in das genannte Fällbad getaucht und getrocknet.

VI.

Zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein benützt man frischen Quark oder auch trockenes Kasein, welche mit Wasser entsprechend behandelt und nach der Formung getrocknet werden müssen. Man erhält auf diese Weise keine guten plastischen Massen. Nach vorliegendem Verfahren von Peter Boerma in Wandsbeck (D. R. P.) wird Kaseinpulver mit einem Gesamtfeuchtigkeitsinhalt von 20 bis 42% in der Wärme sofort in eine plastische Masse übergeführt, die nach dem Pressen harte Körper oder Formstücke liefert. Beispiel: 100 kg trockenes, gemahlenes Kasein mischt man bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 kg Wasser und verarbeitet die körnige Mischung in kräftiger, heizbarer Maschine unter hohem Druck zu Platten, Stäben und Formstücken, welche in bekannter Weise mit Formaldehyd gehärtet und dann getrocknet werden. Die gehärtete Kaseinmasse verhält sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie Naturhorn und übertrifft hinsichtlich Elastizität und Zusammenhalt alle anderen Kaseinpräparate ähnlicher Art. Füllmittel, Farben und Chemikalien lassen sich leicht mit der Kaseinmasse verkneten.

VII.

Gemäß dem D. R. P. Nr. 200.139 neutralisiert man zwecks Herstellung einer plastischen Masse mit Salzsäure gefälltes Kasein unter Anwärmen durch eine Kalziumverbindung. Es entsteht aus der im gefällten Kasein enthaltenen Fällungssalzsäure und der zugesetzten Kalziumverbindung im Kasein an vielen Stellen gleichzeitig Kalziumchlorid, welches im Augenblick der Bildung und unter Einwirkung der Wärme

besonders kräftig wirkt, um eine zähe Masse zu liefern. Man fällt abgerahmte Milch völlig mit Salzsäure aus, filtriert die Molke ab, neutralisiert den sauren Kaseinbrei warm mit Kalkiumkarbonat, -hydroxyd, -phosphat o. dgl., dickt die Masse ein und knetet das gummiähnliche Produkt in angewärmter Knetmaschine beziehungsweise mit Farbstoffen gut durch. Die weiche Masse wird warm gewalzt, gepreßt oder geformt, dann etwa 24 Stunden lang mit Formalin behandelt und getrocknet. Oder man löst Kasein in Kalkmilch, fällt warm mit Salzsäure und verfährt dann wie oben. Das erhaltene Produkt ist durchscheinend und weiß wie Zelluloid, ähnelt diesem und Guttapercha sehr, ist jedoch nicht entzündlich; die Herstellung ist billig, die Masse zeigt große mechanische Widerstandskraft, läßt sich mit Schwefel mischen und vulkanisieren.

VIII.

Frisch aus Milch gefälltes Kasein ist plastisch, erleidet aber bald Zersetzung und hält viel Wasser zurück, so daß sich die gepreßten Gegenstände beim Trocknen stark werfen. Trockenes Handelskasein erhält durch Zusatz geringer Mengen sehr verdünnter Säuren oder Alkalien seine Plastizität wieder. Dem Verfahren von Julius Kathe in Köln-Deutz gemäß ergibt frisch ausgefälltes und möglichst entwässertes Kasein, auch trockenes Handelskasein mit konzentrierter Schwefelsäure von etwa 60° Bé oder mit Chlorzinklösung eine zähe, schleimige Masse, welche durchgeknetet und säurefrei ausgewaschen wird. Diese Masse läßt sich, wie bekannt, unter Zusatz von Wasser, Glyzerin oder Alkoholen unter Druck warm oder ohne Erwärmen pressen und mit Formaldehyd härten, so daß Massen entstehen, welche als Ersatzmittel für Elfenbein, Horn, Hartkautschuk, Zelluloid &c. dienen können und große Härte und Elastizität besitzen. Um Aussehen, Härte, Elastizität, Festigkeit &c. der Produkte beliebig abzuändern, können der Masse Füllmittel jeder Art, Farbstoffe, Glyzerin, Alkohole zugesetzt werden. Die nach diesem patentierten Verfahren mittels Säure oder Chlorzink hergestellten Kaseinverbindungen bleiben nicht nur im frischen Zustand plastisch, sondern bewahren ihre Plastizität auch trocken, so

daß das trockene, gemahlene Produkt vor dem Pressen nur mit Wasser angefeuchtet zu werden braucht.

Ferner hat es sich gezeigt, daß außer Zinkchlorid auch viele andere Salze in konzentrierter Lösung beim Erwärmen eine ähnliche Wirkung auf das Kasein ausüben. Besonders kommen hiefür die leicht in Wasser löslichen Chloride alkalischer Erden, der Erden und Schwermetalle in Betracht. Es sind: Kalziumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinnchlorid u. dgl. Sie geben in konzentrierter Lösung mit Kasein erwärmt und darauf mit Wasser verdünnt, Kaseinprodukte nach neuerer Herstellungsweise, welche besonders bildsam erscheinen.

IX.

Nach dem Verfahren von W. Betz für hornartige Massen wird Kaseinlösung, welche nur ganz schwach sauer ist oder vorher mit Ammoniak oder anderem Alkali abgestumpft wurde, mit Formaldehyd behandelt. Oder man löst Kasein in angesäuertem Wasser auf und behandelt diese Lösung mit Formaldehyd. Oder eine wässerige Kaseinlösung wird durch Zugabe einer Säure gefällt und bei Gegenwart von Ammoniak oder anderem Alkali wieder aufgelöst und dann die Lösung mit Formaldehyd behandelt. Das abgeschiedene Kasein trennt man ab, trocknet und festigt es durch Druck oder Hitze. Man kann das Produkt auch während oder nach der Trocknung und Festigung mit Formaldehyd behandeln. Protein- oder Albuminoidstoffe, wie Albumin, Leim, Gelatine, Gluten usw., können an Stelle von Kasein Verwendung finden.

X.

Nach Plinatus mischt man, um formbare Massen zu erhalten, Leimstoffe, wie Gelatine, Leim und Agaragar, Albumine, z. B. Albumin und Kasein und Füllstoffe in der Luftlehre gut durcheinander und setzt Härtemittel, wie Aldehyde, Chromverbindungen oder Tanninstoffe hinzu. Das Härten der Masse kann auch durch gasförmiges beziehungsweise flüssiges Formaldehyd oder durch Erhitzen mit Dampf und darauffolgendem Druck erfolgen.

XI.

Ein zelluloidähnliches, jedoch billigeres Produkt erhält man durch Einführung von Kasein in gewöhnliche Zelluloidmasse. 100 Teile Kasein werden mit einer Lösung von 5 Teilen Harnstoff in 50 Teilen denaturiertem Alkohol durchfeuchtet und nach 48 Stunden zu der mit Alkohol angefeuchteten Mischung aus Nitrozellulose und Kampfer zugesetzt. Nach weiteren 48 Stunden behandelt man die Masse gleich einer Zelluloidpasta. Vorteilhaft ist es, die Pasta mit Formaldehyd, um das Kasein unlöslich zu machen, nachzubehandeln.

XII.

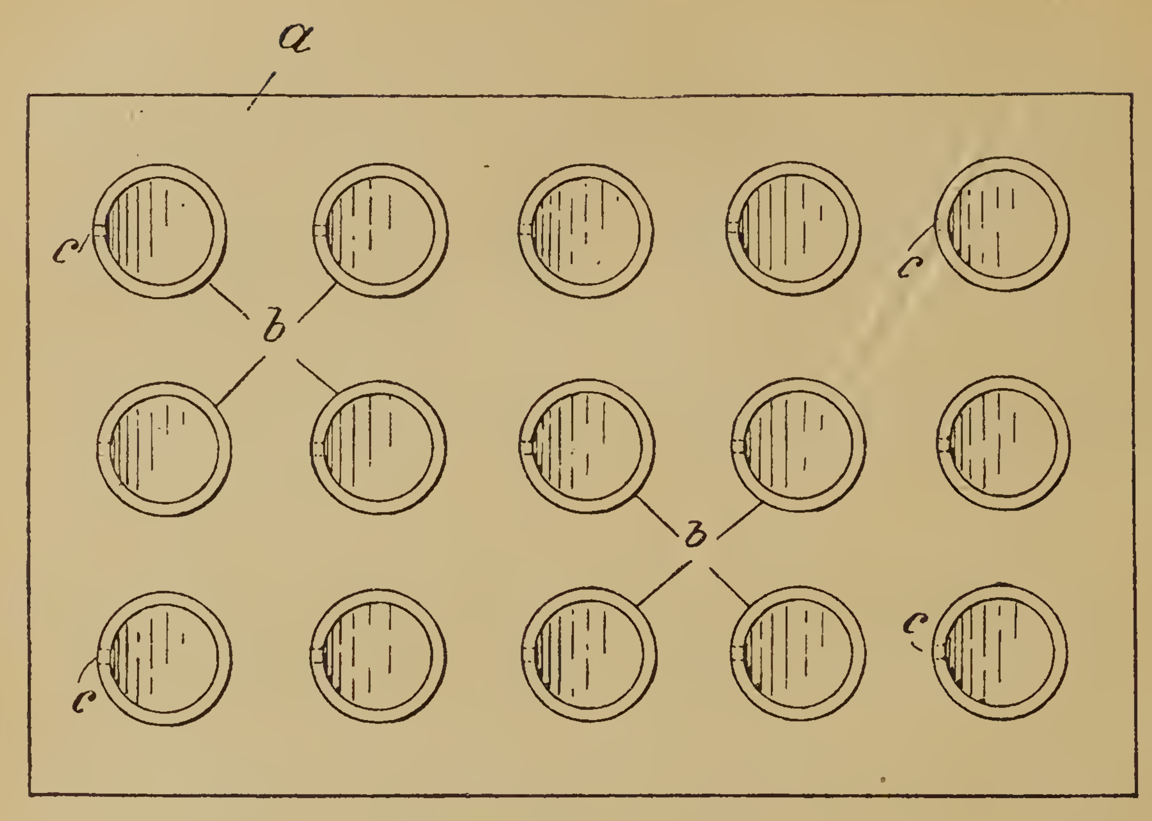
Zur Herstellung von Gebilden aus Kaseinmassen durch Gießen kann man gemäß Österr. Pat. 65.165 derartig verfahren, daß man Lösungen oder Aufschwemmungen von Alkalikaseinaten auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und eines sich mit Alkalikaseinat umsetzenden Salzes (Erdalkalisalz, z. B. Chorkalzium, Chlormagnesium) gießt. Hiedurch erhält man dann kugelförmige Gebilde. Bei der Ausführung dieses Verfahrens hat es sich gezeigt, daß man sehr vorsichtig bei dem Zutropfen des Alkalikaseinates zu der Fällflüssigkeit, z. B. Chlorkalzium verfahren, und die zunächst gebildeten Körper bald entfernen muß, wenn man nicht ein Zusammenlaufen der Massen verursachen will. Diese Schwierigkeit zeigt sich namentlich bei der Herstellung runder Körper.

Das vorliegende Verfahren ist dazu bestimmt, die angeführten Übelstände zu vermeiden und namentlich ein sicheres Arbeiten für die Massenfabrikation zu erzielen.

Das Verfahren besteht darin, daß man entsprechend der Größe des gewünschten kugelförmigen beziehungsweise kreisförmigen Gebildes die Fällflüssigkeit in eine Reihe von Abteilungen teilt. Jede Abteilung entspricht der annähernden Größe des beabsichtigten Gebildes. Man läßt in jede Abteilung die entsprechende Menge des Alkalikaseinats einfließen.

In der Zeichnung ist eine Einrichtung zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens dargestellt. Die Einrichtung besteht in einem Roste, der in einer Platte eine Reihe Öffnungen

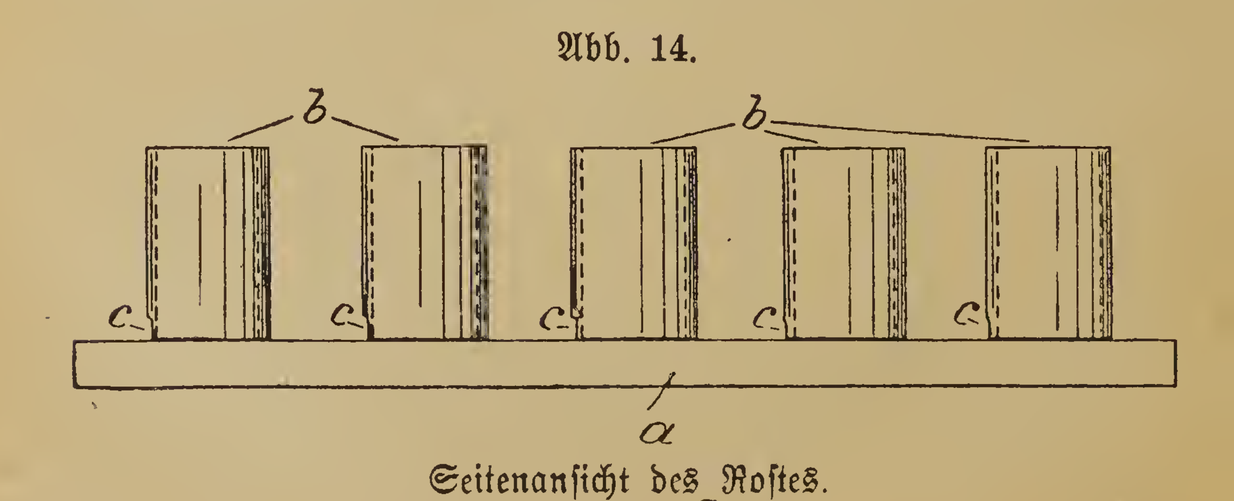
Abb. 13.



Oberansicht des Rostes.

enthält. Dieser Rost wird in die Fällflüssigkeit eingesenkt, so daß also in ihr eine Reihe Abteilungen entsteht. Man läßt dann in jede einzelne Abteilung die Alkalikaseinatlösungen eintropfen. Es bilden sich Kugeln, die durch den Rost voneinander getrennt sind und an dem Zusammenfließen verhindert werden.

Abb. 14.



Seitenansicht des Rostes.

Die Kugeln schwimmen auf der Oberfläche und sinken nach einiger Zeit unter.

Abb. 13 zeigt eine Oberansicht des Rostes, Abb. 14 eine Seitenansicht. In der dargestellten Ausführung sind auf einer Grundplatte a kreisrunde Zylinder b angeordnet, welche unten eine Öffnung c haben. Man kann nach der Erhärtung der erzeugten Kugeln die Platte a aus dem Fällboden herausnehmen. Die Flüssigkeit läuft bei c ab. Man kann die Gebilde durch gelinden Druck in eine andere Form, z. B. in flache Scheiben, überführen. Bei vorsichtigem Trocknen behalten die Gebilde ihre Form und können entweder direkt als Knöpfe o. dgl. Verwendung finden, oder sie werden in erwärmte Formen gepreßt, wo sie durch geringen Druck jede gewünschte Gestalt annehmen. Soll eine Pressung zu Knöpfen stattfinden, so dürfen die Gebilde nicht zu lange der Formaldehydwirkung ausgesetzt werden. Man läßt sie solange in der Lösung, daß ihre Entfernung aus derselben ohne Formveränderung möglich ist und bringt sie dann in Wasser oder Erdalkalisalzlösung, wo der Überschuß von Formaldehyd entfernt und die Umsetzung in Erdalkalikaseinat vervollständigt wird. Man kann auch vorteilhaft erst eine Erdalkalisalzlösung und hierauf Wasser verwenden. Nach dem Trocknen kann eine weitere Härtung durch Formaldehyd vorgenommen werden. Der Vorteil des Verfahrens beruht darin, daß man Knöpfe und ähnliche Massenartikel, die bisher aus Platten oder Stäben durch Abdrehen gewonnen werden, direkt aus dem Rohmaterial, dem Kasein, ohne Abfall herstellen kann.

Anstatt einen zusammenhängenden Boden mit einer einzigen Öffnung jeder einzelnen Abteilung zu verwenden, kann man auch den Boden aus einem Siebe o. dgl. herstellen.

Es können in der geschilderten Weise die Rohformen für Knöpfe, Perlen u. a. Gebilde von gleichmäßiger Form und Größe gewonnen werden.

XIII.

Durch den elektrischen Strom oder durch Zusatz von Säuren lassen sich die festen Bestandteile der Milch aus der Milchflüssigkeit abscheiden, doch fallen hiebei, einzeln angewendet,

nicht alle Eiweißbestandteile der Milch aus. Bei vorliegendem Verfahren, bei dem in kürzester Zeit alle festen Bestandteile abgeschieden werden, wendet man die beiden bekannten Verfahren derart nacheinander an, daß die Abscheidung der festen Milchbestandteile durch eine vor dem Säurezusatz erfolgende elektrolytische Behandlung der Milch vorher durch Strukturlockerung aufgeschlossen und dann durch Zugabe geringer Säuremenge die Ausfällung völlig und schnell bewirkt wird. Man setzt Milch in einem Gefäß der Wirkung eines elektrischen Stromes eine bestimmte Zeitlang aus, wodurch sich eine Ausscheidung der in der Schwebe erhaltenen festen Bestandteile vollzieht, versetzt dann die Flüssigkeit mit einer Säure, z. B. Salpetersäure, um die festen Milchbestandteile als weißes Gerinnsel niederzuschlagen, setzt die gewonnene Masse hydraulischem Druck und dann hoher Temperatur aus, um sie zu trocknen. Man kann die Masse vor dem Pressen beliebig färben (besonders mit Anilinfarben), auch mechanisch in jede Form bringen. Setzt man der Masse vor der Formgebung Kollodium hinzu, so erhält man ein sehr hartes Produkt, durch einen Zusatz von Leinöl und einem Oxydationsmittel hingegen kann die Masse noch elastischer gemacht werden. Die nach diesem Verfahren hergestellte Masse zeichnet sich besonders durch ihren Widerstand gegen den Durchtritt des elektrischen Stromes aus, sie bildet demnach ein sehr gutes Isoliermittel.

XIV.

Eine plastische Masse wird in nachstehender beschriebener Weise erhalten. 100 kg Kasein werden mit 10 kg Kalziumphosphat und 10 kg phosphorsaurem Baryt innig gemischt. Dieses Gemisch wird darauf ganz wenig mit Wasser befeuchtet, mit einem Härtungsmittel versetzt, erwärmt und in heiße Formen gepreßt. Oder es werden 100 kg Kasein, 10 kg borsaurer Kalk und 5 kg Magnesiumglyzerinborat verwendet.

XV.

Um das Wasser als Quellmittel ganz zu vermeiden, werden auch organische Substanzen benützt, die geeignet sind,

das Kasein entweder zu lösen oder es quellen zu lassen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die notwendige Quellung des Kaseins auch durch solche organische Verbindungen erzielt wird, die eine Hydroxylgruppe enthalten oder die alkalisch reagieren, wie Pyridin und Anilin. Zu ersteren gehören: Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Phenole, Naphtole, Benzoesäure, Phenolsulfosäure und Weinsäure.

Die meisten Phenole, besonders Karbolsäure, Kresole und Naphtole lösen Kasein bei gelinder Erwärmung oder geben wenigstens eine sehr auffällige Quellung. Die Alkohole wirken scheinbar auf Kasein nicht ein, auch nicht wenn man das Kasein mit dem Alkohol erwärmt. Eine Quellwirkung, die zur Erzielung plastischer Massen ausreicht, wird aber dennoch mit dem Alkohol erzielt, sobald man das mit Alkohol befeuchtete Kasein während der Pressung erwärmt. Ähnlich verhalten sich die Substanzen wie Anilin und Pyridin, die gleichfalls bei einfachen Versuchen scheinbar keine Einwirkung zeigen, während bei Pressung in der Wärme die Quellung deutlich hervortritt.

Die Quellwirkung von Säuren, wie Benzoesäure, Weinsäure, die verhältnismäßig hoch schmelzen, hat zwar allein hinsichtlich der Einführung des Verfahrens keine wesentliche Bedeutung. Aber doch wird die Quellwirkung sogleich praktisch verwertbar, sobald man z. B. diese Säuren zusammen mit geringen Mengen von Alkohol verwendet. In diesem Falle wirkt sowohl der Alkohol für sich, als auch zur Herabsetzung des Schmelzpunktes der Säuren. Es wird besonders Wert darauf gelegt, daß für die Praxis des Verfahrens Mischungen der angeführten Stoffe benützt werden. Selbstverständlich braucht man die angegebenen organischen Verbindungen nicht in reinem Zustande zu verwenden. Man kann z. B. rohes Phenol und Pyridinbasen wählen. Dem Kasein können auch die üblichen Füllmittel in bekannter Weise zugesetzt werden, z. B. Schwerspat, Kaolin, Zinkoxyd u. dgl. m. Auch organische Füllmittel, wie Schellack, Kolophonium u. a., lassen sich der Kaseinmasse leicht beimischen.

Das Verfahren wird z. B. wie folgt ausgeführt: Ein

Gemisch von 100 Teilen Kasein mit 10 Teilen Gerbsäure wird befeuchtet mit 5 Teilen Phenol und mit 15 Teilen Äthylalkohol oder mit 20 Teilen Äthylalkohol und mit 5 Teilen Benzoesäure oder mit 10 Teilen Amylalkohol und mit 1 bis 2 Teilen Anilin.

XVI.

Verschiedenfarbige, gemusterte Kaseinmassen lassen sich durch Gießen in der Weise herstellen, indem man verschieden gefärbte Lösungen oder Aufschwemmungen von Alkalikaseinaten auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und eines Erdkalisalzes gießt. Man kann gleichzeitig verschieden gefärbte Ströme der Alkalikaseinatlösungen in das Fällbad gießen, die Ströme vermischen sich nicht vollständig, auch wenn sie gleichzeitig in das Fällbad eintreten. Man hätte erwarten sollen, daß eine vollkommene Mischung, also eine gleichmäßige Färbung und keine Musterung eintritt. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall.

Man kann das Verfahren gemäß dem Österr. Pat. 65.359 folgendermaßen ausführen:

Um ringförmige Musterungen oder Maserungen zu erzielen, läßt man die verschieden gefärbten Lösungen von Alkalikaseinaten nacheinander in wechselnder Folge in das Fällbad eintreten. Je nach der Schnelligkeit des Wechselns der Strahlen erhält man engere oder weitere Ringe. Man hätte erwarten sollen, daß der zweite Tropfen, der nach dem ersten in das Fällbad geführt wird, einfach den ersten Tropfen umschließt, so daß also eine Musterung nachher in der Platte nicht eintreten könnte. Überraschenderweise ist der tatsächliche Vorgang aber anders. Es entsteht gleichsam ein halbkugeliges, innen hohles Gebilde, so daß der weitere Zufluß in die zunächst gebildete Höhlung eintritt. Die verschiedenen Schichten diffundieren außerdem etwas, so daß dadurch zart verlaufende Äderungen oder Maserungen entstehen, wie man sie sonst nur bei Naturprodukten sieht.

Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung von Mustern durch Gießen besteht darin, daß man die verschieden gefärbten Kaseinatlösungen nicht nacheinander, sondern gleichzeitig in

die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Man führt die verschieden gefärbten Kaseinlösungen in eine gemeinsame Enddüse, aus welcher sie dann gleichzeitig auf denselben Punkt des Fällbades gerichtet werden und hiedurch das gleiche Zentrum bilden. Man kann durch Veränderung der Viskosität der Lösungen ein mehr oder weniger entschiedenes Auseinanderhalten der Lösungen erreichen und dadurch streng getrennte oder ineinander übergehende Wirkungen erzielen. In gleicher Weise lassen sich die fertigen Wirkungen durch Gießen der Lösung auf glatte Platten erzielen. Man läßt, wie oben beschrieben, nacheinander oder nebeneinander die gefärbten Lösungen auf die Platten laufen und nimmt dann die Umsetzung und Härtung mit Formaldehyd und Salzlösung, z. B. Chlorkalzium, vor.

XVII.

Die Herstellung plastischer Stoffe durch Verbindung von vegetabilischem Albumin mit animalischem Kasein bilden den Gegenstand des Patentes von Wiechmann in Neuyork. Bisher wurden Kasein und Albumin, darunter auch vegetabilisches Albumin, als äquivalente Stoffe aufgefaßt und die Anschauung vertreten, daß die Verwendung des einen oder anderen Stoffes auf das Endprodukt denselben Einfluß ausüben müßte. Die Versuche des Erfinders haben aber ergeben, daß diese Ansicht irrtümlich ist; denn wenn, wie in vorliegender Erfindung, vegetabilisches Albumin und animalisches Kasein gemeinsam zur Anwendung kommen, so erhält das damit erzeugte Produkt Eigenschaften, die bei der Anwendung der einzelnen Grundstoffe nicht erlangbar sind. Das charakteristische Zeichen dafür, daß durch gemeinsame Anwendung der erwähnten Grundstoffe die Eigenschaften des erzielten Produktes andere sein müssen, als wenn nur einer der Stoffe verwendet wird, liegt darin, daß das nach dem vorliegenden Verfahren erzeugte Produkt ein spezifisches Gewicht besitzt, das ziemlich erheblich von demjenigen des Albumins, als auch von demjenigen des Kaseins abweicht. Anscheinend treten bei der gemeinsamen Anwendung der Stoffe Umformungen ein, die allerdings noch nicht genau festgestellt sind.

Des weiteren hat sich ergeben, daß das aus beiden Grundstoffen erzeugte Produkt auch nicht im geringsten durch chemische Reagenzien aufgelöst werden kann oder die Abscheidung des einen oder andern der beiden Stoffe eintritt. Diese Eigenschaft ist für die praktische Verwendbarkeit aber von sehr hoher Bedeutung, zumal die Möglichkeit besteht, dem Produkt eine ungewöhnliche Härte zu erteilen, es beliebig zu formen und seine Unverbrennbarkeit zu erreichen. Auf der andern Seite kann aber ein beliebig plastischer oder halbfester Zustand geschaffen werden, derart, daß infolge der hiebei erlangten Nachgiebigkeit das erlangte Produkt sogar als Ersatz für Gummi dienen kann.

Für das Verfahren kommt eine bestimmte Menge vegetabilischen Albumins, d. h. Proteins, zur Anwendung, dessen Menge von der Art des herzustellenden Produktes abhängt, d. h. davon, ob es plastisch, halbfest oder fest sein soll. Soll ein plastisches Produkt erzeugt werden, so beträgt die Menge des vegetabilischen Albumins in demselben ungefähr 40% der genannten Masse (dem Gewichte nach), bei einem halbfesten Produkte annähernd 60% und bei einem festen Produkt annähernd 80%. Selbstverständlich ist die vorliegende Erfindung nicht auf die erwähnten Verhältnisse beschränkt, da die Anteile stark von dem Zustande des zur Anwendung kommenden vegetabilischen Albumins abhängen. Das benützte vegetabilische Albumin stammt von Pflanzen und wird in die Klasse der Proteine oder Proteide eingereiht, die vegetabilisches Albumin, vegetabilisches Kasein und vegetabilischen Kleber umfassen. Die Herstellung des vegetabilischen Albumins kann aus den Abfällen der vegetabilischen Elfenbeinnuß (Corozo) geschehen, wie solche bei der Herstellung von Knöpfen Verwendung finden. Es kann indessen auch aus zahlreichen anderen Substanzen erlangt werden, wie z. B. aus Weizen, Erbsen, Linsen, Pferdebohnen und Wicken. Das vegetabilische Albumin kann sich seinerseits in beliebigem Zustande befinden, d. h. flüssig, halbflüssig, fest oder plastisch sein. Für die vorliegende Erfindung kommt es zweckmäßig in einem fein verteilten Zustande zur Anwendung, da es sich dann leichter und besser mit anderen

Substanzen, die zur Anwendung kommen müssen, mischt. Zu der erforderlichen Menge des vegetabilischen Albumins, welche, wie schon oben erwähnt, von der Art des zu erzeugenden Produktes abhängt, wird ein Auflösungsmittel hinzugefügt, d. h. ein Körper, mit welchem es sich chemisch vereinigen und so ein neues Produkt bilden kann. Animalisches Kasein, das in einer organischen Säure, wie z. B. Essigsäure, aufgelöst ist, oder sich in einer Lösung eines Alkalis, z. B. Kaliumhydroxyd befindet oder ein anderes geeignetes Lösungsmittel kann hiebei zur Anwendung kommen.

Die beiden Körper, d. h. das vegetabilische Albumin und das animalische Kasein, werden nunmehr zweckmäßig ständig gerührt oder auf andere Weise in Bewegung gehalten, mit oder ohne Anwendung von Hitze. Das hiebei erlangte Produkt, d. h. das Vorprodukt kann, wenn plastisch oder halbfest, geformt oder in beliebiger Gestalt gepreßt werden, und zwar mit an sich bekannten Mitteln. Wird ein hartes Produkt gefordert, d. h. härter als das nach obigem Verfahren unter Berücksichtigung der Zusammensetzung und der erforderlichen Menge des vegetabilischen Albumins erlangten Produktes, so wird der Mischung des vegetabilischen Albumins und des animalischen Kaseins irgend eine Beschwerungssubstanz, wie z. B. Kalk, Zelluloid, Schwefel, Gummi, sich erhärtende Fiber, Sikkativöle, fein-verteilte Erden, Ton o. dgl. zugefügt, wobei auch zur Erlangung einer bestimmten Farbe in bekannter Weise Bleichmittel zugefügt werden, wie z. B. Chlorgas, Chlorkalk oder Wasserstoffsuperoxyd oder es können Pigmente in flüssigem oder halbfestem Zustande eingeführt werden, oder schließlich kann die Färbung durch Hitze oder Elektrizität erfolgen, welch letztere Reaktionen zwischen den eingeführten Materialien hervorruft, so wie dies bei der Färbung anderer Stoffe schon bekannt ist. Während der Mischung der Materialien können diese zu jeder Zeit oder zeitweise dem Einfluß einer höheren oder niedrigeren Temperatur ausgesetzt werden. Die Formen können kalt oder heiß zur Anwendung kommen, je nach dem Produkt, welches erzeugt wird und nach dem Druck, der zur Ausübung kommt. Es ist besonders darauf hin-

zuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner Weise auf die nachträglich noch einzuführenden Stoffe, die hauptsächlich für den Erhärtungsprozeß oder für den Färbprozeß in Betracht kommen, beschränkt ist, ebensowenig auf die entsprechende Vor- oder Nachbehandlung des Stoffes, wie z. B. Vulkanisation oder sonstige Bearbeitung, Maßnahmen, die an sich in ähnlichen Fällen bekannt sind. Das erzeugte Produkt, gleichgültig welchen Härtegrad es aufweist, betrachtet der Erfinder als ein chemisches Produkt, welches durch eine Vereinigung des vegetabilischen Albumins und des animalischen Kaseins entstanden ist. Dieses Produkt besitzt ein größeres spezifisches Gewicht als Wasser, wenn es sich im festen Zustand befindet. Das Produkt, wie es in der beschriebenen Weise erzeugt wird, hat sich nicht als absolut wasserdicht erwiesen, insofern, als es nach langem Untertauchen durch Wasser etwas beeinflußt wird.

Für viele Zwecke kann es auch vorteilhaft sein, das Produkt leichter als Wasser zu erhalten. Um dies zu erreichen, wird gemäß vorliegender Erfindung das in oben beschriebener Weise erzeugte Produkt auf irgendwelche Weise in den Zustand feiner Verteilung gebracht, z. B. durch Schrapen, Schneiden, Hobeln usw., worauf es in bekannter Weise in eine etwa 3%ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gebracht und untergetaucht wird. Dieses verteilte Material kann aber auch in eine Lösung gebracht werden, in welcher Wasserstoffsuperoxyd in statu nascendi durch Chemikalien oder durch elektrolytische Wirkungen erzeugt wird. Innerhalb weniger Minuten nach dem Untertauchen unter das Wasserstoffsuperoxyd, und zwar in 3 bis 9 Minuten wird die Farbe des Materials sichtbar heller, zuweilen selbst weiß und das Material steigt an die Oberfläche der Lösung. Es wird darauf sofort herausgenommen und gepreßt oder geformt, wie dies jeweils gewünscht wird. Darauf tritt eine Trocknung ein. In diesem Zustand behält das Material seine hellere Farbe und besitzt ein spezifisches Gewicht, welches geringer ist als das des Wassers, so daß es also auf dem Wasser schwimmt.

Um das Produkt der nachteiligen Beeinflussung von

Feuchtigkeit und Wasser zu entziehen, wird dasselbe entweder in seinem ursprünglichen Zustande oder in seinem späteren Zustande, d. h. nach dem Formen in ebenfalls bekannter Weise in eine Lösung von Formaldehyd von ungefähr 40% (Formalin) gebracht und hier in untergetauchter Lage 10 Minuten bis 2 Stunden gelassen. Das Material wird darauf herausgenommen und getrocknet und ist nunmehr absolut wasserdicht.

Dieses Verfahren zur Erlangung der Wasserdichtigkeit kann einsetzen, nachdem das Produkt in der oben beschriebenen Weise mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt worden ist, jedoch kann auch die Formaldehydbehandlung vorhergehen oder beides zusammen erfolgen, wie dies die jeweiligen Umstände gebieten.

Das durch das beschriebene Verfahren erlangte Endprodukt kann vielseitige Benützung finden, z. B. zur Herstellung von Golfbällen und anderen Gegenständen, die sonst aus Gummi, Zelluloid oder aus anderem Material erzeugt werden, die auf dem Wasser schwimmen können. Das Endprodukt bildet auch ein vorzügliches Bindematerial, so daß es mithin auch nach dieser Richtung hin Benützung finden kann, z. B. zur Bindung des Schleifmaterials von Karborundum, Schmirgel, Sand, pulverisiertem Glas, Bimsstein und wobei es in Verbindung mit Wasser oder Öl zur Herstellung von Scheiben oder Rädern aus den erwähnten Materialien Verwendung finden kann. Der Erfinder hat festgestellt, daß das Produkt selbst eine gewisse Schleifwirkung ausübt, so daß es gerade in Verbindung mit obigen Materialien als vorteilhaft in Betracht kommt.

XVIII.

Es ist bereits ein Verfahren zur Herstellung einer festen Masse aus Quark oder Kasein bekannt, welches einerseits darin besteht, daß man Quark oder Kasein in heißem Wasser, dessen Temperatur unter dem Siedepunkte liegt, solange knetet, bis der Quark beziehungsweise das Kasein klebrig und zähe wird, anderseits darin bestehend, daß man entwässertes Kasein mit Wasser vermengt, bis zur Siedetemperatur erhitzt und solange

knetet, bis es klebrig und zähe wird, worauf die, wie in einem, so im anderen Falle erhaltene Masse in Formen gepreßt wird. Die auf diese Weise erhaltene feste Masse ist sogar nach der bekannten Behandlung mit Formaldehyd leicht brüchig, enthält zuweilen Luftbläschen und hat eine ungleichmäßige Struktur.

Die Erfindung von Erasmus in Riga (Österr. Pat.) bezweckt eine Beseitigung dieser Mängel und stützt sich auf die Beobachtung, daß Quark, welcher längere Zeit auf der Siedetemperatur des Wassers erhalten wird, ganz andere physikalische Eigenschaften besitzt als der nur kürzere Zeit auf diese Temperatur erhitzte beziehungsweise der beinahe bis zum Siedepunkt des Wassers erwärmte Quark. Durch das längere Erhitzen verliert der Quark die Zähigkeit und nimmt die Form von körniger Grütze an, deren Partikel locker zusammenhängen, aber nicht klebrig sind; dieser Zustand der Masse ist nun für die weitere Behandlung — das Pressen — geeignet, da die einzelnen Teilchen das Wasser und die Luft durchlassen, so daß das Produkt daher keine Schichten enthält, sondern eine nach allen Richtungen gleichmäßige Struktur aufweist.

Es ist zu bemerken, daß bis annähernd auf 60° C erwärmter Quark, welcher den zähen Zustand noch nicht erreicht hat, auch grützig aussieht, jedoch ist dieses Produkt nach dem Pressen und der darauffolgenden Behandlung mit Formaldehyd und Trocknen mehr brüchig und nicht dauerhaft.

Man erwärmt zerkleinerten, 60% oder mehr Feuchtigkeit enthaltenden Quark ohne weiteren Wasserzusatz unter beständigem Rühren und siedet ihn solange, bis er aus dem anfangs eintretenden, klebrigen und zähen Zustand in die Form von körniger Grütze übergegangen ist, worauf er in Formen gepreßt wird, um die Luft und das Wasser zu entfernen. Das erhaltene Produkt wird hierauf in bekannter Weise mit Formaldehyd behandelt und dann getrocknet.

Vorliegendes Verfahren unterscheidet sich demnach sehr beträchtlich von den bisher bekannten Methoden der Verarbeitung von Kasein oder Quark, bei welchen ein klebriger und zäher Zustand der zu pressenden Masse angestrebt wird.

In vorliegendem Falle kommt das Hinzufügen von

Wasser zum Quark ganz in Fortfall. Hiebei wird das Anbrennen der Masse beim Kochen in genügender Weise von der aus dem Quark ausgeschiedenen Feuchtigkeit verhindert.

XIX.

Ein Verfahren zur raschen Herstellung einer unschmelzbaren und unlöslichen plastischen Masse, die statt Kautschuk verwendet oder ihm beigemischt werden kann, stammt von Sauton.

Das nach seinem Verfahren (Österr. Pat.) hergestellte Erzeugnis besteht aus Gelatine, Fischleim, Kasein oder anderen eiweißhaltigen Materialien, die, mit Wasser oder Glyzerin gemischt, eine zähe Masse geben, in die man eine innige Mischung von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd oder anderen, Formaldehyd langsam entwickelnden Stoffen, mit Sauerstoff langsam entwickelnden Stoffen, wie anorganischen Peroxyden (Natrium, Barium, Blei usw.) oder Sauerstoff abgebenden Mischungen in Pulverform einführt.

Bei ähnlichen Erzeugnissen, bei denen man der zähen Masse (Gelatine, Glyzerin und Wasser) nur Formaldehyd beimischt, läßt man bloß Luft in unmittelbarer Berührung mit dieser zähen Masse als Oxydationsmittel einwirken; infolgedessen kann sich die Oxydation nur sehr langsam durch die Oberfläche in das Innere dieser zähen Masse verbreiten und die Bildung der unschmelzbaren plastischen Masse, die man erhalten will, vollzieht sich erst nach Ablauf einer gewissen Zeit vollständig, was einen schweren Übelstand bedeutet, wenn man dieses noch nicht unlöslich und noch nicht unschmelzbar gemachte Erzeugnis beispielsweise sogleich in die Luftkammern der Radreifen von Automobilen einführen wollte.

Die vereinigte Wirkung der der Grundmasse zugesetzten Stoffe, von denen die einen Formaldehyd und die anderen Sauerstoff langsam abgeben, ermöglicht es, die ganze plastische Masse sehr schnell und vollkommen gleichmäßig unlöslich zu erhalten.

Am schnellsten verfährt man bei der Herstellung der Masse in der Weise, daß die Formaldehyd und die Sauerstoff

abgebenden Pulver sogleich zusammengemischt und hierauf in eine bestimmte Menge von Glyzerin eingerührt werden und daß schließlich das Ganze in die zähe Masse gegossen wird, in welcher man es durch Rühren gleichmäßig verteilt.

Um die plastische Masse zu verstärken, kann man ihr, während sie noch flüssig ist, in bekannter Weise gekrempelte oder nicht gekrempelte Faserstoffe, wie Schafwolle, Baumwolle o. dgl. beimengen.

Die Masse ist für Radreifen von Automobilen oder Fahrrädern verwendbar, um deren Luftkammern zu ersetzen, ferner für Polsterungen aller Art, für Buchdruckerwalzen, Autokopiemassen, Türanschläge und andere Dämpfvorrichtungen, für Sattler- und Hufschmiedeartikel, Fußbodenbelag, Dichtungen für Dampfmaschinen u. dgl., Stöpsel, Zahltabletten, elektrische Isolierungen, Schuhsohlen usw. Ebenso kann sie als Überzug für die in gewissen Industrien (Papierfabriken, Bleichen 2c.) gebrauchten Walzen und schließlich mit Kork verarbeitet als Ersatz für Linoleum dienen.

XX.

Ein als Kunstschwamm verwendbares Produkt läßt sich auf folgende Art herstellen:

An Stelle einer konzentrierten Zellulosederivatlösung wird durch vorhergegangene Behandlung mit Alkalilösungen und Erwärmen plastisch gemachtes Kasein oder ein ähnlicher Eiweißkörper mit Faser und leicht löslichen Körpern vermischt, worauf man das Gemisch mit einem das Eiweiß unlöslich machenden Stoff, wie Formaldehydlösung, behandelt und die leicht löslichen Körper auslaugt. (Österr. Pat. Nr. 63.556. Ph. Röder-Bruno Raabe A. G., Wien.

XXI.

Um unentzündbare Imitationsmassen für Elfenbein, Horn, Zelluloid o. dgl. aus Eiweißstoffen mit Hilfe von Metallverbindungen herzustellen, ist bereits vorgeschlagen worden, daß man den als Ausgangsmaterial dienenden Eiweißstoffen, z. B. abgerahmter Milch, nachdem sie unter Erwärmung mit einem

antiseptisch wirkenden Körper, wie Borax und mit einer löslichen Seife vermischt worden ist, ein Metallsalz, z. B. Kupfersulfat, zusetzt, welches sowohl das in der Milch vorhandene Kasein als auch die beigemischte Seife in unlösliche Form überführt, worauf das Ganze zum Kochen erhitzt und schließlich die ausgeschiedene feste Masse von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wird.

Diese Art der Herstellung der gewünschten Imitationsmassen zeigt außer ihrer Umständlichkeit und Kostspieligkeit noch den Nachteil, daß das erhaltene Produkt hinsichtlich seiner Zähigkeit und sonstigen physikalischen Eigenschaften den an solche Ersatzmittel für Elfenbein, Horn usw. zu stellenden Anforderungen nicht in genügendem Grade entspricht.

„Im Gegensatze hiezu ermöglicht nun das den Gegenstand des Österr. Pat. Nr. 34.155 bildende Verfahren zur Herstellung von unentzündbaren Imitationsmassen für Horn, Elfenbein, Schildpatt, Zelluloid u. dgl. aus Eiweißstoffen in einfacher und ökonomischer Weise die Erzielung von Produkten, die hinsichtlich der für ihre mechanische Bearbeitbarkeit in Betracht kommenden physikalischen Eigenschaften vollkommen einwandfrei erscheinen. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die als Ausgangsmaterial dienenden Eiweißstoffe in Kochsalzlösung verteilt, einer Elektrolyse mittels Metallelektroden unterworfen werden, zum Zwecke, das jeweilig behandelte Ausgangsmaterial unlöslich zu machen und es erforderlichenfalls zu färben.

Im nachfolgenden sei das in Rede stehende Verfahren in seiner Anwendung auf die Behandlung von Kasein erläutert. Als Ausgangsmaterial kann letzteres in Form von trockenem Kasein des Handels oder von frischem Kasein beziehungsweise Milch oder Molken verwendet werden, und zwar wird das in der einen oder anderen Form zu behandelnde Kasein in einer Kochsalzlösung verteilt, deren Prozentgehalt ein je nach der gewünschten Transparenz des herzustellenden Produktes wechselnder ist. Die Mischung wird in eine elektrolytische Wanne eingebracht, die mit metallischen Elektroden von je nach den gewünschten Resultaten wechselnder Beschaffenheit versehen ist.

Verwendet man beispielsweise Kupferelektroden, so nimmt das Kasein nach einigen Augenblicken des Stromdurchganges eine hellgrüne Färbung an; bei fortgesetzter Operation wird diese Färbung immer dunkler und das Kasein wird vollständig unlöslich. Im Falle der Verwendung von Blei- oder Aluminiumelektroden wird das Kasein gleichfalls unlöslich, ohne jedoch irgendwelche Färbung anzunehmen. Man kann es somit in diesem Falle nach Belieben mittels Anilinfarben oder sonstiger Farbstoffe färben.

Wie sich aus dem Voranstehenden ergibt, kann bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens das Kasein mit Hilfe der während des Verlaufes der Elektrolyse aus dem Elektrodenmetall entstehenden Metallverbindungen vollständig unlöslich gemacht und dabei entweder durch letztere selbst oder durch geeignete Farbstoffe gefärbt oder aber in ganz ungefärbtem Zustande erhalten werden. Die erhaltenen Produkte zeigen einen so hohen Grad von Unlöslichkeit, daß es unnötig erscheint, zu irgendwelchen anderen Hilfsmitteln zu greifen, um eine noch vollkommenere Unlöslichmachung zu erzielen.

Die unlösliche, gefärbte oder ungefärbte Masse wird entweder für sich allein oder mit anderen Substanzen gemischt, in beliebiger bekannter Weise weiter behandelt, um in Plattenform übergeführt oder zu Gegenständen geformt zu werden, die mit den aus Horn, Elfenbein, Zelluloid u. dgl. hergestellten verschiedenartigen Erzeugnissen große Ähnlichkeit zeigen. In den ihr erteilten verschiedenen Formen kann dann die Masse noch, je nach den Zwecken, welchen sie dienen soll, der Einwirkung von Dämpfen reduzierender Substanzen, wie Ameisensäure, Formaldehyd usw. oder von Lösungen solcher Substanzen ausgesetzt werden.

XXII.

Zur Herstellung plastischer Massen besteht ein unter Nr. 53.882 in Österreich geschütztes Verfahren im wesentlichen darin, daß die Eiweißkörper der Milch durch pyrophosphorsaure Salze zerlegt werden und das in Lösung verbleibende Eiweißspaltungsprodukt nach dessen Ausfällung mit Säure

nach Zusatz von Alkali in die plastische Form übergeführt wird. Die erhaltenen Gebilde werden dann in üblicher Weise mit Formaldehyd oder einem anderen Mittel gehärtet.

Sollen nach diesem Verfahren plastische Massen geformt werden, dann ist es erforderlich, das durch Säure und Alkali gefällte Material mit Ammoniak oder einem anderen alkalisch reagierenden Stoff in die plastische Form überzuführen. Dabei tritt der Übelstand auf, daß das geformte Material hartnäckig das in der Masse enthaltene Wasser zurückhält, was zur Folge hat, daß einerseits die vollkommene Trocknung der geformten Gebilde sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und daß anderseits das noch anwesende und durch stärkste Pressung nicht zu entfernende Alkali eine mehr oder minder große Löslichkeit des getrockneten Gebildes verursacht.

Die Übelstände obiger Arbeitsweise können aber vermieden werden. Es wurde nämlich beobachtet, daß die Trocknung der geformten Gebilde rasch von statten geht, wenn der Masse solche Kohlehydrate beigemengt sind, welche in der Eiweißmasse sich bei Gegenwart von Ammoniak vollkommen in Lösung befinden und nach dem Trocknen gegebenenfalls nach vorheriger Ausfällung der Masse mit Säure ohne weitere chemische Behandlung ihre Löslichkeit gegenüber Wasser verloren haben.

Die in der Technik üblichen Zelluloselösungen mit Kupferoxydammoniak oder Chlorzink können aber für diesen Zweck deshalb nicht in Frage kommen, weil die erforderliche Nachbehandlung mit sauren oder alkalischen Stoffen eine zersetzende Einwirkung auf den beigemengten Eiweißkörper ausüben würde. Aus dem gleichen Grunde ist auch ein Zusatz von Viskose ungeeignet. Unbrauchbar für den vorliegenden Zweck sind auch die Fettsäureester der Zellulose, da diese unter den Bedinguugen des vorliegenden Verfahrens nicht in Lösung gebracht werden können.

Demzufolge müssen sich die für das vorliegende Verfahren in Betracht kommenden Zellulosederivate durch besondere Eigenschaften von den genannten Zelluloselösungen unterscheiden, die darin bestehen, daß sie sich durch Zusatz

geringer Mengen Ammoniak leicht in der Eiweißmasse auflösen, anderseits aber nach dem Trocknen der geformten Gebilde ohne chemische Behandlung die Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Ammoniak verlieren.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, daß diesen Bedingungen gewisse Oxyzellulosen entsprechen.

Ganz besonders geeignet für das vorliegende verbesserte Verfahren sind namentlich diejenigen Oxyzellulosen, welche durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zellulose entstehen. Die wichtige und für das vorliegende Verfahren wesentliche Eigenschaft dieser Stoffe besteht nämlich darin, daß sie sich selbst in verdünntem Ammoniak vollkommen und leicht lösen und diese Löslichkeit nach dem Trocknen bei 60 bis 80° verlieren.

Bei dem vorliegenden Verfahren kann man wie nach der Patentschrift Nr. 53.882 in üblicher Weise von Milch ausgehen, doch eignen sich auch die in Ammoniak leicht löslichen, nach bekannten Methoden gewonnenen Eiweißstoffe, wie Albumine, Glutine und insbesondere Kasein. Der Masse können in üblicher Weise Farbstoffe oder Füllmittel hinzugefügt werden.

Die Ausführung und die Arbeitsweise bei dem neuen Verfahren (Österr. Pat. 64.691) soll an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel I. 5 kg Kasein werden mit möglichst wenig starkem Ammoniak zu einem steifen Brei verrieben. Anderseits wird die nach einem bekannten Verfahren (z. B. von Croß und Bevan [Journ. Soc. Chem. 43, S. 22, oder Bull, Journ. Chem. 71, W. 1090, oder Sacc, Journ. f. prakt. Chemie 46, S. 430 und andere]) hergestellte Oxyzellulose nun in einer möglichst geringen Menge konzentrierten Ammoniaks gelöst und die Lösung mit dem oben genannten ammoniakalischen Kaseinbrei mittels eines Rührwerkes gut gemengt. Dabei wird allmählich eine durchsichtige Masse erzielt, die in bekannter Weise (z. B. durch starken Druck) zu Gebilden geformt wird. Die erhaltenen Gebilde werden nun wie nach der Patentschrift Nr. 53.882 mit Formaldehyd oder einem anderen Mittel gehärtet, hierauf bei geringer Temperatur solange ge-

trocknet, bis eine durchsichtige Masse entsteht und dann je nach der Größe des geformten Gebildes zwei bis zehn Stunden einer Temperatur von 60 bis 80° ausgesetzt.

Beispiel II. 6 kg Kasein werden mit starker Ammoniaklösung verrieben und der entstehende Brei mit Wasser — etwa mit 20 l — verdünnt. Anderseits werden 3 kg in Ammoniak gelöste Oxyzellulose gleichfalls mit Wasser (etwa 40 l) verdünnt und der Kaseinlösung hinzugefügt. Die erhaltene, erforderlichenfalls filtrierte Flüssigkeit wird entsprechend dem Ammoniakgehalt genau mit einer Säure neutralisiert, der Niederschlag mit Wasser salzfrei gewaschen und wie im ersten Beispiel weiterbehandelt.

XXIII.

Das Österr. Pat. von Th. Labbé hat ein Verfahren zur Herstellung von unentzündlichen und in Wasser nicht löslichen Stoffen zum Gegenstande, die namentlich als Ersatz für Zelluloid und seine Anwendungsformen dienen sollen.

Es ist bereits bekannt, ähnliche Stoffe aus Gelatine und Gummilack herzustellen. Desgleichen hat man bereits vorgeschlagen, ähnlichen Produkten aus Gelatine und Dextrin kieselsaures Natron in geringen Mengen zuzusetzen, um das im Überschuß vorhandene Dextrin unlöslich zu machen.

Das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung beruht auf der Eigenschaft der eiweißhaltigen Körper, die Kieselsäure aus ihren Lösungen in Form eines in Wasser nicht löslichen Kollosilikats auszufällen und verwendet Silikoglyzeringallerte (glyzerinhaltige Kieselsäuregallerte) in Verbindung mit jenen kolloidalen Silikaten.

Die Kieselsäure hat vor dem Gummilack folgende Vorteile:

1. sie verleiht dem Endprodukt größere Widerstandsfähigkeit und Härte;

2. sie läßt sich dem Endprodukt in größerer Menge einverleiben, ohne seiner Durchsichtigkeit Eintrag zu tun;

3. sie ist billiger.

Um das eiweißhaltige kolloidale Silikat zu gewinnen, kann man wie folgt verfahren:

a) Man stellt eine Kieselsäurelösung in der Weise her,

daß man zu einer verdünnten Lösung eines Alkalisilikates Salzsäure in großem Überschuß zusetzt, die die Kieselsäure in Lösung erhält. Dieser Überschuß ist notwendig, weil sonst die Kieselsäure als Gallerte ausgefällt würde.

b) Man stellt eine Kieselsäuregallerte in bekannter Weise dar, wobei man Sorge trägt, daß man die für das Ausfällen der Kieselsäure aus der Alkalisilikatlösung erforderliche Menge Salzsäure nicht überschreitet, worauf man die gewonnene Gallerte mit Glyzerin behandelt und kocht.

c) Man bereitet eine eiweißhaltige Lösung, z. B. eine Gelatine- oder Kaseinlösung oder die Lösung einer Mischung von Gelatine und Kasein. Um eine Lösung aus Gelatine allein herzustellen, erhitzt man im Wasserbad bei ungefähr 65° C 25 g Gelatine und 100 g Wasser und setzt nach und nach 5 g Essigsäure und 2 g Alaun zu. Man läßt die Lösung erstarren, indem man sich vorteilhaft eines Kühlers bedient. Um eine Lösung aus Kasein allein herzustellen, bedient man sich des Borax als zusätzlichen Lösungsmittels. Gute Mengenverhältnisse sind: 15 g Kasein, 100 g Wasser und 10 g Borax. Wie bereits bemerkt, können die Gelatine und das Kasein auch miteinander gemischt werden.

Von diesen drei Lösungen a, b und c wird die Kieselsäurelösung a nach und nach in die eiweißhaltige Lösung c gegossen; es bildet sich ein Niederschlag von eiweißhaltigem kolloidalen Silikat, den man durch Zusatz von Ätzalkali oder von Ammoniak neutralisiert. Um die Kieselgallerte zu erhalten, ist es nötig, daß das Gewicht des in der Lösung a enthaltenen Silikats mindestens 10% des Gewichtes der Eiweißkörper in der Lösung c ausmache.

Auf diese Weise erhält man eine konsistente Gallerte, die eine große Menge Wasser zurückhält. Diese wird je nach der Art des zu erlangenden Endproduktes mit absolutem Alkohol ganz oder zum Teil entfernt.

Der so gewonnenen Gallerte verleibt man alsdann mit Hilfe eines Kneters die Gallerte b ein, bis eine homogene Masse entsteht, die durch Behandeln mit einem geeigneten Stoffe (Formaldehyd, Alaun oder Aluminiumazetat oder einem

ähnlichen Stoffe, vorteilhaft in einem Mengenverhältnis von mindestens 5⁰/₀) unlöslich gemacht wird. Man läßt im Wasserbad stehen, und zwar solange, als die Dicke der Masse eine vollständige Imprägnierung gestattet. Alsdann bringt man die Masse bis zur vollständigen Trocknung in einen Trockenraum. Nach dem Trocknen und Komprimieren erhält man einen Zelluloidersatz, der unverbrennlich, sehr widerstandsfähig und von großer Härte ist und dem man, je nach der Menge zugesetzten Glyzerins, jede beliebige Biegsamkeit verleihen kann.

Die Härte und Widerstandsfähigkeit erhält das Produkt, wie bemerkt, durch die Kieselsäure. Durch Variieren der Mengenverhältnisse des Eiweißkörpers und der Kieselsäure kann man also eine ganze Härteskala des Produktes erzielen.

Für die Herstellung transparenter Gegenstände, wie Imitationen von Horn, weißem oder geflecktem Schildplatt, biegsamen oder starren photographischen Films verwendet man als Eiweißkörper die Gelatine, während man für die Herstellung undurchsichtiger Gegenstände, wie Imitationen von Holz, Marmor, Onyx, Leder usw. Kasein oder ein Gemisch von Kasein und Gelatine verwendet.

Für die Herstellung gefärbter Gegenstände empfiehlt es sich, die Farbe, lösliche oder Körperfarbe, der albuminoiden Lösung zuzusetzen, ehe man dieser die Kieselsäurelösung zugießt.

Eine Ergänzung erfährt diese Erfindung durch das D. R. P. Nr. 262.092. Der Gegenstand desselben bildet eine Verbesserung dieses Verfahrens, die dieses gegenüber dem Trockenprozeß wesentlich abkürzt, das unlöslich machende Bad überflüssig macht, in das die geformte Masse eingetaucht werden mußte, eine Operation, die sehr sorgfältig durchgeführt werden und umso länger andauern mußte, je dicker die Masse war. Die Verbesserung bedingt also eine wesentliche Ersparnis an Zeit, Brennmaterial und Arbeitskraft. Sie besteht darin, daß man die eiweißhaltigen Körper nicht mehr in Form ihrer Lösung, sondern in Form eines sehr feinen Pulvers anwendet. Je feiner das Pulver ist, desto mehr wird die Arbeit erleichtert. Die Pulverform gestattet, den eiweißhaltigen Körpern eine geringsmögliche Menge Lösungsmitteln beizufügen, derart, daß

in jedes einzelne Korn des Pulvers durch Absorption des Lösungsmittels, das die im Hauptpatent erwähnten Zusätze enthält, leicht aufquillt. Zu diesem Zwecke benetzt man das Pulver und knetet es durch, wobei Sorge zu tragen ist, daß sich keine Klümpchen bilden. Dieses Durchkneten darf aber nicht dazu führen, daß ein Teig, so konsistent er auch sei, entsteht. Das mit dem Lösungsmittel angefeuchtete Pulver wird in Formen gefüllt, in die hydraulische Presse gebracht, deren Preßbacken nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Desgleichen wird der Preßdruck allmählich erhöht. Man setzt die Masse je nach der Dicke der Formlinge kürzere oder längere Zeit dem hohen Druck und der erhöhten Temperatur aus. Die Körner der Masse verkleben sich untereinander, so daß eine homogene Masse entsteht. Diese läßt man in der Presse abkühlen, nimmt sie alsdann heraus und bringt sie in den Trockenraum; nach vollständiger Trocknung wird sie in die Richtpresse gebracht. Begreiflicherweise erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels sehr schwach, da die Masse ja nur wenig davon enthält. Da außerdem dem eiweißhaltigen Körper, wie weiter unten angegeben, ein Mittel zum Unlöslichmachen (Alaun, Formaldehyd, Aluminiumazetat usw.) zugesetzt ist, so erübrigt sich die nachfolgende Behandlung in einem unlöslich machenden Bade. Beispiel I: Wenn man mit Gelatine allein arbeitet, so verfährt man vorteilhaft wie folgt: 100 g feinst gemahlene Gelatine werden mit ungefähr 5 g Essigsäure benetzt, gut durchgeknetet und alsdann unter ständigem Durchkneten mit einem Lösungsmittel versetzt, das aus 10 g Wasser, 2 g Glyzerin, 2 g Glukose besteht. Darauf wird ein Härtemittel in solcher Menge beigefügt, daß die Unlöslichkeit langsam genug erfolgt, um die später aufeinander folgenden Operationen des Formens, Pressens usw. gestattet, wobei die vorher zugesetzte Essigsäure sehr zur Verlangsamung des Löslichmachens beiträgt. Der Zusatz von Kieselsäure kann in zweierlei Weise erfolgen: a) man kann der Lösung A ein Alkalisilikat (am besten kieselsaures Natron) zusetzen, das alsdann von der Essigsäure zerlegt wird. Man nimmt 100 g Gelatine, ungefähr 5 g Essigsäure, knetet die Masse durch und

setzt 10 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Glukoselösung 5 g Alkalisilikat zu, ohne das Durchkneten zu unterbrechen. b) Man kann das kolloidale Silikat direkt zusetzen, wobei man 100 g Gelatine, 10 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Glukoselösung, 10 g kolloidales Silikat nimmt, die man zusammen durchknetet. In diesem Falle wird keine Essigsäure zugesetzt.

XXIV.

Eine Masse, die dem Zelluloid ähnlich, aber billiger und absolut unverbrennbar sein soll, wurde H. Stein patentiert. Zu ihrer Herstellung läßt man 30 kg Gelatine in 30 l Wasser 48 Stunden weichen, erhitzt auf 90° C bis zur vollständigen Auflösung und setzt der auf 45° C abgekühlten Lösung die Lösung von 1 kg Gallussäure zu, worauf man gründlich umrührt. Sodann stellt man einen sehr dicken Teig aus 30 kg gewöhnlichem Kasein und der entsprechenden Menge Ammoniak unter Hinzugabe von 24% Wasser her. Nach 5- bis 6stündigem Stehen wird Wasser in hinreichender Menge hinzugegeben, damit ein dünner, rahmartiger Teig entsteht. Man läßt jetzt 1 Stunde kochen und setzt 2 kg einer aus 10 Teilen Kautschuk, 20 Teilen Schwefelkohlenstoff und 2 Teilen Schwefel bestehenden Lösung hinzu, worauf man noch, je nach der zu erzielenden Weichheit, Glyzerin zusetzt. Endlich löst man 40 kg fein gepulvertes Kolophonium, im gleichen Gewicht Ammoniak unter Erwärmen im geschlossenen Wasserbade. Die so erhaltenen Massen werden unter gutem Rühren zu einem homogenen Brei vermischt und dieser in einem durch ein Wasserbad erwärmten Kneter weiter verarbeitet. Endlich wird der Teig in Formen gegossen, unter hohem Druck gepreßt und getrocknet. Sobald die erhaltenen Platten vollkommen trocken sind, läßt man sie in einer Lösung von 1 Teil Formaldehyd in 4 Teilen Wasser geraume Zeit aufweichen und dann wieder trocknen, worauf sie zur Verarbeitung auf Gebrauchsgegenstände geeignet sind. Man kann die Masse vor der ersten Knetung noch mit basischen Anilinfarben färben.

XXV.

Zur Herstellung von Schallplattenmassen aus Kasein wird letzteres mit feinst geschlämmter, leichter Champagnerkreide, weißer Kieselgur, Kaolin, Zinkoxyd oder ähnlichen Füllmitteln gemischt und dann mit möglichst wenig (30 bis 50%) Kalkwasser verdünntem Salmiakgeist, gesättigter Boraxlösung o. dgl. schwach angefeuchtet, ohne daß die Mischung hiebei durch zu starke Verdünnung plastisch wird. Die an sich noch krümliche Masse muß dann in gewärmten Formen unter Anwendung von hohem Druck gepreßt werden, in denen sie erhärtet. Die auf diese Weise geformten und gründlich getrockneten Platten sind durch Baden in Formaldehyd zu gerben und erneut unter Pressendruck zu trocknen. Um die erforderliche Homogenität zu erzielen, wäre es eventuell noch besser, die bei ungenügender Mischung oft zu Störungen Veranlassung gebenden Füllmittel fortzulassen und das fein pulverisierte Kasein nur mit etwa dem vierten Teil seines Gewichtes Wasser in einer heizbaren Mischmaschine zu einer körnigen aber gleichmäßigen Masse zu verarbeiten, und diese dann in der Wärme unter starkem Druck in angewärmten Preßformen zu Platten zu verpressen. Um eine absolut plane Fläche zu erhalten, wäre ein Pressendruck von 3 bis 5 Atmosphären erforderlich. Da durch den unter der Presse erfolgten Trockenprozeß die Platten einschrumpfen, so brauchen diese nach dem Härten mit Formaldehyd und Trocknen nur noch mit der Randschleifmaschine abgerundet werden. Um ein Werfen der Platten zu verhindern, muß man sie zur Vermeidung von Spannungen auch noch nach dem Trocknen unter Verwendung einer absolut gleich starken und einheitlichen Zwischenlage längere Zeit unter schwachem Druck belassen und darf sie auch später nicht hochkant aufstellen. Ungleiche Spannungen werden auch bei doppelseitig zu gebrauchenden Platten leichter vermieden. Allerdings fragt es sich, wie die „Technische Rundschau" weiters bemerkt, ob diese Platten, welche bei sachgemäßer Anfertigung zwar allen etwaigen Anforderungen bezüglich schwerer Zerbrechlichkeit entsprechen, nicht zu weich sind und auch eine genügende Lebensdauer besitzen.

XXVI.

Um eine praktisch brauchbare Kunstmasse herstellen zu können, ist es in erster Reihe wichtig, daß man immer Kasein gleichmäßiger Beschaffenheit benützt. Man kann sowohl trockenes als auch frisch gefälltes Kasein verwenden. Als Lösungsmittel verwendet man zweckmäßig Borax, und zwar soll die Zusammenstellung eine derartige sein, daß die Lösung sich allmählich vollzieht, wobei man auch ein mehr glasiges Massematerial, ja fast durchsichtige Masse erhält. Gewöhnlich benützt man hiebei 2 Behälter, und zwar bringt man in einen das Boraxwasser (10%ige Lösung), während man in den anderen das mit den Farbmaterialien gut gemischte trockene Kasein bringt. Das Boraxwasser wärmt man vor Gebrauch etwas an und gießt es hierauf in das andere Gefäß, wobei man durch ständiges Umrühren eine teigartige Masse erhält, welche je nach der Menge des Wassers Sirup- bis Teigkonsistenz aufweist. Diese Masse muß nun, falls ein tadelloses Material erzielt werden soll, unter hohen Druck gestellt werden, um etwa vorhandene Poren usw. zu beseitigen. Gewöhnlich benützt man hiezu eine starke Walzenpresse oder aber man arbeitet mit hydraulischen Flachpressen, die aber nur beim Großbetriebe empfehlenswert erscheinen. Nach dem Preßvorgange hat man bereits das fertige Masseprodukt, welches getrocknet dann beliebig weiter verarbeitet werden könnte, wenn nicht das Kasein die Eigenschaft besäße, Feuchtigkeit begierig aufzusaugen und zu quellen. Um diesen Übelstand zu beseitigen, muß man die gepreßten Platten, Stäbe usw. in ein Beizbad bringen, welches aus 40% Formaldehyd besteht und das die Masse wasserunlöslich macht. Die Erfahrung hat nun aber gezeigt, daß die Unlöslichkeit noch besonders zunimmt, wenn man anstatt der beigemengten gewöhnlichen Anilinfarbstoffe Metallsalze als Farbstoffe verwendet. So erzielt man herrliche Goldtöne mit doppeltchromsaurem Kali, Blautöne mit Kupferoxyd, Grüntöne mit Nickeloxyd usw. Wird diese mit Metallsalzen versetzte Masse nachträglich mit Formaldehyd oder gerbstoffsauren Salzen behandelt, so erhält man ein äußerst widerstandsfähiges hornähnliches Produkt, welches zur Her-

stellung von Knöpfen, Perlen, Zigarrenspitzen und mannigfachen Gebrauchsgegenständen benützt werden kann. Will man das Material verbilligen, so hilft man sich durch Füllstoffe, welche man direkt mit der trockenen Kaseinmasse vermischt. Als Füllstoffe eignen sich vor allem Papiermehl, Schiefermehl, Holzasche, Magnesia, Infusorienerde usw. Auch die verschiedenen Färbemittel, wie z. B. verschiedene Erdfarben werden als Füllmittel mitbenützt.

Bringt man Kaseinlösungen mit Harzmassen oder Leimmassen in Verbindung, dann erzielt man die gußfähigen Kunstmassen, von denen wiederum namentlich das bekannte Kunstelfenbein mit Zinkweißzusatz eine wichtige Rolle spielt. Zuweilen trachten auch hier die Masseerzeuger sich die Sache zu verbilligen, indem sie an Stelle des Zinkweißes Bleiweiß verwenden, welches aber die üble Eigenschaft hat, daß es sehr bald gelb und unscheinbar wird. Soll die Masse einen gewissen Grad von Elastizität beibehalten, dann hilft man sich durch einen geringen Zusatz von Glyzerin.

XXVII.

F. Thomas in Köln sucht hornartige Massen dadurch in möglichst vollkommener Weise zu erzeugen, daß er das Kasein in verdünnter Säure löst und die erhaltene Lösung nach Zusatz von Formaldehyd eintrocknet. (D. R. P. Nr. 163.818.) Er erzielt das gleiche Resultat, wenn er die Säurekaseinlösung für sich eintrocknet und alsdann der Einwirkung des Formaldehyd aussetzt. Das Eintrocknen kann auf Glasplatten erfolgen und man erhält dann Häutchen von großer Festigkeit, denen man durch Zusatz von Glyzerin Elastizität verleihen kann. Auch kann man Füllkörper, wie Hornmehl, Holz usw. zusetzen.

XXVIII.

Eine galalithähnliche, in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten lösliche Masse wird nach dem D. R. P. Nr. 191.125 aus dem von Milchzucker vollständig befreiten Kasein hergestellt, indem dieses mit einer geeigneten Säure, z. B. Salzsäure, in so geringer Menge zersetzt wird, daß das in der Wärme ge-

schmolzene Produkt beim Erkalten in der umhüllenden Form zu einer vollständig homogenen Gallerte erstarrt, die in der bekannten Weise mit Formaldehyd gehärtet und danach getrocknet wird.

XXIX.

C. Pozzi und A. Tondelli in Mailand (Franz. Patent Nr. 386.011) stellen künstliches Horn dadurch her, daß sie fett- und zuckerfreies Kasein nach dem Waschen mit Bleichlösungen und lauwarmem Wasser behandeln, mit Milchsäure und Wasser mischen und dann auf dem Wasserbad (bei 75°) solange erhitzen, bis ein steifer Brei entstanden ist. Letzterer wird geknetet, gewalzt (bei 50 bis 55° C), zerkleinert und 12 bis 15 Stunden lang in Formen gepreßt und endlich das erhaltene Produkt mit einer wässerigen Formaldehydglyzerinlösung behandelt.

XXX.

Das D. R. P. Nr. 242.467 des Dr. Ludwig Berend in Aachen betrifft die Herstellung elastischer Massen aus Nitrozellulose oder Azetylzellulose und den Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und harz- oder fettsauren primären aromatischen Basen und einer Lösung von Leim, Kasein oder Albumin. Beispielsweise kann man das harzsaure oder fettsaure Salz des aromatischen Amins mit der Nitro- oder Azetylzellulose verarbeiten und dann Formaldehyd einwirken lassen oder aber man kann Nitro- oder Azetylzellulose in den harz- oder fettsauren Salzen der aromatischen Basen zuerst lösen, diese Lösung mit einer solchen aus Leim, Kasein oder Albumin oder Gemengen dieser Stoffe in Wasser, Glyzerin, Phenol usw. emulgieren und auf diese Emulsion Formaldehyd einwirken lassen. In letzterem Falle wirkt Formaldehyd zunächst auf die Salzlösung des Amins so ein, daß eine Anhydroformaldehydverbindung entsteht und weiterhin unlöslicher Formaldehydleim und Albumin oder Kasein gebildet wird. Es scheint aber hiebei eine tiefergreifende Veränderung in der Richtung stattzufinden, daß durch die Vereinigung der Anhydroformaldehydamin-Zelluloseesterlösung mit der Form-

aldehydleim- usw. -verbindung ein einheitlicher Körper vielleicht nach Art eines Zelluloids entstanden ist.

XXXI.

Für Kunststoffe, die dem Horn und Kunstmassen, wie Galalith, ziemlich ähnlich sehen, bildet die Papiermaische ein brauchbares Ausgangsmaterial. Man versetzt etwa 80 Teile des Papierstoffes mit 40 Teilen Holzschliff und fügt soviel Kaseinlösung hinzu, bis man einen formbaren Teig erhalten hat, den man in Formen oder Platten preßt. Nach dem Pressen wird die Masse in eine Formalinbeize gebracht und so lange liegen gelassen, bis sie vollständig durchtränkt ist, worauf man die Masse trocknen läßt. Durch Zusatz von Metallsalzen gibt man der Masse im Urstoff gleich verschiedene Färbungen, ebenso setzt man auch Bronzefarben zu, um den Materialwert zu erhöhen. Die getrocknete Masse zeigt — wie bereits erwähnt — ein hornartiges Aussehen, läßt sich drehen, schnitzen und polieren und besitzt eine große Festigkeit. Neuere Versuche haben weiter ergeben, daß diese Papiermassen auch dampfbeständig bleiben, wenn sie mit Aluminiumsulfat in genügender Menge versetzt werden.

XXXII.

Das D. R. P. Nr. 275.160 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Es wurde gefunden, daß verschiedene, wohldefinierte Verbindungen des Kaseins und anderer Eiweißkörper sich ganz besonders gut zur Herstellung plastischer Massen eignen. Durch das Patent Nr. 247.189 sind u. a. Erdalkalisalze der Metaphosphorsäureverbindungen der Eiweißkörper bekannt geworden, ferner sind im Patent Nr. 253.839 Trikalziumphosphateiweißverbindungen und im Patent Nr. 272.517 Eiweißverbindungen von Phosphaten, Sulfaten und Silikaten und Karbonaten der alkalischen Erden und Metalle beschrieben, die sich zur Darstellung plastischer Massen verwenden lassen. Diese Substanzen werden entweder bei ihrer Darstellung in eine solche Konzentration gebracht oder aber auch nach dem Trocknen

und Mahlen mit einer solchen Menge Wasser versetzt, daß sie mit oder ohne Zusatz eines Härtemittels, wie Formaldehyd, Trioxymethylen, Hexamethylentetramin oder Tannin und sonstiger Gerbstoffe, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Anwendung von Hitze in Formen gepreßt oder ausgewalzt werden können. Die erhaltenen Preßstücke zeigen einen hohen Grad von Härte und Elastizität und lassen sich wie Horn bearbeiten. Sie können auch nachträglich noch einer Behandlung mit einem Härtungsmittel unterworfen werden. Ferner kann die Pressung im Vakuum vorgenommen werden, wodurch die in der zu pressenden Masse befindliche Luft, welche störende Blasen in den Preßstücken veranlassen kann, entfernt wird. Durch stärkeres Erwärmen bei oder nach dem Pressen kann eine größere Härte erzielt werden. Selstverständlich können dem zu pressenden Material Zusätze aller Art gemacht werden, z. B. Glyzerin, Erd- oder Anilinfarbstoffe, Füllstoffe, wie Schwerspat, Zinkweiß, Lithopon, Bleiweiß, Holzmehl oder Holzschliff u. dgl. m. Es lassen sich mit Hilfe der obenerwähnten Verbindungen also alle möglichen plastischen Massen und Gemische herstellen. Verwendet man die Substanzen der Patente Nr. 247.189, 253.839 und 272.517 für sich oder miteinander gemischt, so erhält man durchscheinende bis durchsichtige Preßlinge oder Walzstücke, die sich als Hornersatz vorzüglich verwenden lassen. Bemerkenswert ist, daß die aus den Substanzen nach den Patenten Nr. 253.839 und 272.517 ohne fremde Zusätze hergestellten Preßlinge einen Gehalt an anorganischen Salzen von 30 bis 50% besitzen können, ohne dabei undurchsichtig zu werden. Dieser Gehalt an gebundenen anorganischen Salzen bedingt eine wesentliche Erhöhung der Festigkeit und der Wasserunlöslichkeit der gepreßten Stücke. Beispiel: 20 kg kolloidales Trikalziumphosphatkasein, erhalten nach Patent Nr. 253.839, werden mit ungefähr 8 kg Wasser, dem die nötige Menge eines Anilinfarbstoffes zur Erzielung der gewünschten Färbung zugesetzt ist, in einer Kugelmühle fein gemahlen. Die pulverförmige Masse wird in Formen gefüllt und kräftig gepreßt. Die so erhaltenen Preßlinge werden mit Formaldehyd gehärtet. Wendet man mittels verschiedener

16*

Anilinfarben gefärbte Massen zusammen an, so kann man Schildpatteffekte erhalten. Die gehärteten Stücke lassen sich leicht polieren.

XXXIII.

Zur Herstellung von Formstücken werden gemäß Österr. Patent Nr. 52.507 zerkleinerte Kasein- oder Harzmassen in die Form poröser Gegenstände gebracht, diese mit einer Zeichnung versehen, gehärtet und fertiggestellt.

XXXIV.

Nach dem Verfahren von Gottfried Diesser in Zürich (Schweiz. Patent Nr. 61.423) wird zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Körpern Formaldehyd zugesetzt.

XXXV.

Den Gegenstand des D. R. P. Nr. 255.953 bildet das Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen.

Es wurde festgestellt, daß die Chromsäure auf die aus Meeresalgen gewonnenen Kolloide, z. B. Agar-Agar, eine besonders günstige Wirkung ausübt. Diese günstige Wirkung macht sich auch dann noch geltend, wenn Gemische der erwähnten Kolloide mit solchen tierischen Ursprungs der Behandlung mit Chromsäure unterworfen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte zeichnen sich dadurch besonders vorteilhaft aus, daß die daraus hergestellten Films eine bedeutende Zerreißfestigkeit aufweisen. Die Herstellung der Masse kann in folgender Weise geschehen: 300 g aus Algen gewonnene Kolloidstoffe werden in 3 l Wasser bis zur vollständigen Auflösung gekocht und dann dieser Masse 6 g Chromsäure hinzugesetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit eingedampft, bis sie eine breiartige Konsistenz aufweist und endlich auf Platten zum vollständigen Trocknen ausgegossen. Um die Wasserfestigkeit des Produktes zu erhöhen, kann man der Masse Formaldehyd hinzusetzen. Soll eine Mischung der angegebenen Kolloidstoffe mit tierischen Kolloiden, beispielsweise Kasein, verarbeitet werden, so kann man wie folgt verfahren.

150 g aus Algen gewonnene Kolloidstoffe werden in 3 l Wasser bis zur vollkommenen Auflösung gekocht und dann die Lösung bis auf 30° abgekühlt; alsdann setzt man 150 g aufgelöstes Kasein unter Umrühren hinzu und verfährt weiter wie oben. An die angegebenen Mengenverhältnisse ist man nicht gebunden. Eine andere Ausführungsart, wenn auf die Durchsichtigkeit des Produktes kein Wert gelegt wird, besteht darin, daß man die zur Verwendung kommenden Meeresalgen trocknet, pulverisiert und dann das erhaltene Pulver so behandelt, wie die Tanggallerte in dem vorstehend beschriebenen Verfahren, ohne den Zellstoff der Pflanze durch Filtrieren von den in derselben enthaltenen Kolloidstoffen zu trennen.

XXXVI.

Hornabfälle und ähnliche Substanzen lassen sich dadurch in plastische gummiähnliche Massen überführen, daß man sie mit Phenolen oder Anilin vorbehandelt, eventuell unter Zusatz von Harzen, Gummi, Kohlehydraten, Zellulosehydraten, Leim, Kasein u. dgl. mit und ohne Zusatz von Glyzerin, Ölen, Fetten, Faktis bei 120 bis 150 zusammenpreßt (Dr. C. Claeszen in Berlin, D. R. P. Nr. 216.214).

XXXVII.

Plastische Massen unter Verwendung von Kasein und Formaldehyd als Bindemittel erzeugt J. Mensik (gemäß D. R. P. Nr. 123.815) in der Weise, daß er die Kaseinlösung zunächst mit einer Harzlösung innig mischt, dann Füllstoffe und endlich Formalin zum Zwecke der Koagulierung des Kaseins zugibt.

XXXVIII.

Hornähnlich sind die Massen, die nach der Erfindung Eugen Jetters in Erfurt aus rohen Häuten entstehen, wenn man letztere zunächst in eine Lösung von Leim, Gelatine, Eiweiß, Kasein, hierauf in eine Kollodiumeisessiglösung einbringt und endlich mit Härtemitteln behandelt.

XXXIX.

Schwarzberg hat hornartige Massen dadurch erzielt (D. R. P. Nr. 229.906), daß er die durch Verarbeitung von Kasein, Stärke, Gelatine, Glyzerin, Paraffin und α-Naphtolsulfosäure erhältlichen Massen den Dämpfen einer Lösung aussetzte, die neben essigsaurem Aluminium eine gewisse Menge Hexamethylentetramin enthielt. Durch die sich dabei gleichzeitig entwickelnden Formaldehyd- und Ammoniakdämpfe wird ein tiefes Eindringen erreicht, so daß die Masse auch im Innern gehärtet wird, trotzdem aber eine allen praktischen Anforderungen genügende Elastizität behält.

XL.

H. Bossi stellt eine „Niloid“ genannte Masse dadurch her, daß er Gelatine, Glyzerin (Zucker), Formaldehyd (Tannin), Methylalkohol, Tonerdelösung und Kasein mischt und das Gemisch auf Eis gießt (Franz. Patent Nr. 405.134).

XLI.

Zwecks Gewinnung einer elastischen Masse mischt man nach dem Franz. Patent Nr. 425.204 eine Eiweißsubstanz in alkalischer oder anderer Lösung mit einem Farbstoff, setzt sodann Konservierungsmittel oder ölige Stoffe zu und behandelt die erhaltene Paste mit Formaldehyd.

XLII.

Das Verfahren zur Herstellung einer festen, plastischen Masse aus geronnener Milch nach Viktor Schütze erfolgt gemäß der Patentbeschreibung auf folgende Art: Geronnene Milch wird mit Wasser zu einer Paste angerührt, eventuell mit einem Farbstoff vermischt und sodann auf 100° C erhitzt, und zwar 5 bis 10 Minuten lang unter Umrühren, bis das Material breiartig wird, worauf der heiße Brei einem Druck von mindestens 5 kg pro 1 cm^2 in erhitzten Formen ausgesetzt und endlich in Formalin eingetaucht wird.

XLIII.

Im D. R. P. Nr. 252.705 ist ein Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte beschrieben, die dadurch erhalten werden, daß man oxydierte Öle in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder mit formaldehydentwickelnden Substanzen behandelt. Weiter hat sich ergeben, daß man die Elastizität der mit oxydierten Ölen erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöhen kann, wenn man den Ölen Phenole zusetzt. An der Hand weiterer Versuche wurde nun ermittelt (D. R. P. Nr. 253.518), daß sich an Stelle von Formaldehyd auch andere Aldehyde und wie Aldehyd wirkende Körper, so z. B. Kohlehydrate, Stärkemehl, Zucker (Glykose, Lävulose u. a. m.) verwenden lassen. Die Reaktion verläuft zwar etwas langsamer, führt aber ebenfalls zu teils sehr elastischen, teils zähen und klebrigen Produkten, welch letztere nach Zusatz von Füllmitteln ebenfalls auf Gebrauchsgegenstände verarbeitet werden können.

Den Gegenstand einer weiteren Erfindung bildet das D. R. P. Nr. 253.519, welches eine Abänderung des Hauptverfahrens sowie der Ausführungsformen des Hauptverfahrens betrifft, die darin besteht, daß man außer den Phenolen auch andere Substanzen, die mit Aldehyden Reaktionen geben, wie pflanzliche und tierische Eiweißstoffe und eiweißhaltige Körper (z. B. Kasein, Milch, Blut), dem Reaktionsgemisch beigibt. Beispiel I: 100 Teile Rizinusöl, bei etwa 150 bis 200° mit Luft während 12 Stunden behandelt, werden mit 15 Teilen Formaldehyd (30%ig), 5 Teilen konzentrierter Salzsäure und 30 Teilen Kasein unter schwachem Erwärmen zusammengerührt und langsam auf etwa 75° C erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich ein zäher, elastischer Körper, welcher mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Beispiel II: 100 Teile Rizinusöl, oxydiert wie unter I, 15 Teile Formaldehyd (30%ig), 5 Teile konzentrierte Salzsäure, 5 Teile Gelatine, gelöst in 15 Teilen Wasser, werden in gleicher Weise behandelt, wie unter I angegeben.

Verwendung von Kasein in der Textilindustrie.

In der Textilindustrie diente Kasein früher hauptsächlich in der Zeugdruckerei als Fixierungsmittel für Farben. Als eigentliches Appreturmittel zum Steifen und Glänzen wird es verhältnismäßig selten verwendet, dagegen scheint die Verwendung von Kaseinformaldehydmassen in der Kunstlederfabrikation Eingang gefunden zu haben. In letzter Zeit wurden auch Versuche unternommen, aus Kasein auf geeignete Art und Weise künstliche Fäden (Kunstseide) herzustellen. Zu einem befriedigenden Resultat dürfte man im Hinblick auf die bereits entwickelten Fabrikate aus Zellulosederivaten nicht gekommen sein.

Appreturmassen, Imprägnierungsmittel u. dgl. aus Kasein.

I.

Zum Imprägnieren von Baumwoll- und Leinenzeugen benützt man eine Lösung von Kasein in Kalkmassen, die dann, der Luft ausgesetzt, Kohlensäure aufnehmen. Das Kasein, welches auf der Faser abgelagert ist, bewirkt, daß sich dieselbe leicht färben läßt.

32 Teile frisch bereiteter Topfen (Siebkäse oder Käsequark) werden mit 48 Teilen Wasser von $14\frac{1}{2}^0$ R sorgfältig angerührt und der Brei behufs weiterer Verfeinerung durch ein Metallsieb gedrückt. Anderseits werden $\frac{3}{4}$ Teile frisch und gut gebrannter Kalk mit warmem Wasser nach und nach abgelöscht, bis er zu feinem Pulver zerfällt, dieses Pulver mit $3\frac{1}{2}$ Teilen warmem Wasser gemischt, fein verrieben, durch Papier filtriert und nach und nach unter beständigem Umrühren dem Topfen zugesetzt. Die Mischung wird nach dem Zusatze des Kalkwassers dick und erst durch fortgesetztes Rühren tritt eine gewisse Klärung und mit dieser auch die gewünschte Konsistenz ein. Es ist darauf zu sehen, daß der Kalk sehr gut und frisch gebrannt ist und das Ablöschen genau mit nicht zu

viel und nicht zu wenig Wasser erfolgt. Der Topfen muß mit dem Wasser fein verrieben sein, darf keine Knollen bilden und das Wasser soll genau $14^1/_2{}^0$ R haben.

II.

Ein Verdickungsmittel, welches in der Färberei und Druckerei Verwendung findet, wird wie folgt dargestellt:

Durch Pressen von der anhängenden Flüssigkeit befreiter, möglichst trockener Käsestoff, welcher unter dem Namen Quark oder Topfen bekannt ist, wird zu einem möglichst gleichförmigen, gröblichen Pulver zerrieben, was dadurch erzielt wird, daß man ihn durch die sogenannte Piliermaschine, also über Walzen gehen läßt, die sich gegeneinander bewegen. Hierauf wird das Pulver mit einer Lösung von einem Teil wolframsauren Natron vermischt, läßt wieder über die Walzen gehen, um auch die kleinen Käseteilchen möglichst zu zerdrücken. Es ist nämlich eigentümlich, daß, sowie die Lösung mit dem ganz trockenen Käse in Berührung kommt, sofort die Reaktion beginnt und die Masse immer zäher wird. Hat man Käse erhalten, welcher noch viel Buttermilch in sich hat, so rührt man erst den Käse mit etwas Salzsäure und Wasser an und verdünnt wiederholt mit Wasser, was so lange erneuert wird, bis jede saure Reaktion verschwunden ist, dann preßt man wieder ab und verfährt wie angegeben.

Man bringt die mit der Lösung von wolframsaurem Natron vermischte Masse in einen Wasserbadkessel, setzt, wenn die Masse zu trocken war, ganz wenig Wasser noch zu derselben und läßt unter Umrühren bei nicht zu starkem Feuer schmelzen, und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe keine unzersetzten Käseteile mehr zeigt. Zur Verhütung von Fäulnis setzt man etwas Karbolsäure mit Nelkenöl hinzu. Nachdem die Masse gleichförmig geschmolzen, wird sie ausgegossen und bildet beim Erkalten eine je nach dem Wasserzusatze mehr oder weniger feste Masse, welche die Eigenschaft besitzt, sich in jedem Verhältnisse im Wasser zu lösen. Durch Zusatz von Glyzerin kann die Masse entsprechend elastisch gemacht werden.

III.

Für den Druck von Metallpulvern und Pigmenten auf Baumwolle kann man vorteilhaft eine Kasein- oder Gelatine-Formaldehydverbindung benützen. Ferner läßt sich Formaldehyd zur Befestigung von Zinkoxyd, das in Kasein-Boraxverdickung auf durchsichtigen, dünnen Stoff oder auch auf merzerisierten Baumwollsatin gedruckt wird, benützen. Der Stoff bleibt weich und das matte Zinkweiß macht hiebei auf dem glänzenden Grund einen sehr guten Effekt, auch kann dasselbe durch Zusatz von farbigen Pigmenten beliebig nuanciert werden. Es zeigt sich gleichzeitig, daß das Formaldehyd in einer Atmosphäre heißen Dampfes rascher und gründlicher auf das Kasein wirkt als in gewöhnlicher Luft. Die Waren werden daher durch den Mather-Platt gezogen, in welchem Formaldehyd verflüchtigt und das Zinkweiß so solid auf der Baumwolle befestigt wird, daß es leicht ein viertelstündiges Auskochen in Seife verträgt. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die mit Formaldehyd fixierten Kaseinfarben in der Nuance ebenso rein wie die Eieralbuminfarben sind, dabei aber im Preise wesentlich billiger zu stehen kommen.

Nach einem anderen Verfahren erfolgt das Bedrucken des Baumwollgewebes mit einer Farbe, die aus $3^1/_2$ kg Zinkweiß und $1^1/_2$ kg Kasein-Boraxverdickung besteht. Nach dem Drucken kommt die Ware für 5 bis 10 Minuten zum Dämpfen. Am Boden des Dampfkastens befindet sich ein durchlochtes Rohr, in das man Formaldehyd (40%iges) eintreten läßt, damit es durch die Öffnung des Rohres austreten, im Dampfkasten sich verflüchtigen und das Kasein samt dem Zinkweiß auf dem Stoff befestigen kann.

IV.

Um der Seide einen hohen Glanz, krachenden Griff und große Festigkeit im Faden zu verleihen, wird dieselbe wiederholt mit Kaseinlösung oder Leimlösung getränkt, der auch Metallsalze zugefügt werden können. Hernach läßt man auf die hiemit imprägnierte Seide Formaldehyd einwirken und erhält auf diese Weise auch ohne Beihilfe von Metallsalzen eine Beschwerung von 30 und sogar 50%.

V.

Baumwolle, Jute oder Leinen werden zwecks leichterer Aufnahme von Farbstoffen mit einer Auflösung von Kasein in einer Säure, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Milchsäure getränkt und hierauf mit der Lösung eines Salzes, wie Natriumsulfat, Ferriazetat, Natriumbichromat oder Natriumwolframat, welche in der Kaseinlösung eine wasserunlösliche Fällung hervorzurufen vermag, behandelt. Beispielsweise werden 10 kg Kasein in 200 l Wasser mit Hilfe von 1 kg Salzsäure (von 25% HCl) gelöst. Mit dieser Lösung wird die Baumwolle getränkt und nach Auspressen des Überschusses durch eine warme Lösung von Glaubersalz (10%ig) gezogen und ausgewaschen. Oder es werden 10 kg Kasein in 200 l Wasser unter Zusatz von 1 kg Phosphorsäure (25%ig) gelöst; mit dieser Lösung wird die Baumwolle getränkt usw., durch eine Lösung von Ferriazetat (5%ig) gezogen und gespült. (D. R. P. Nr. 139.565.)

VI.

Um Gewebe mit einem metallischen Appret zu versehen, verwendet man feines Zinnpulver und als Bindemittel Kasein.

Die zum Anmischen des Metallpulvers erforderliche Kaseinlösung wird wie folgt bereitet:

1 kg pulveriges Kasein wird in emailliertem Gefäß mit so viel Wasser als nötig ist, um dasselbe genügend anzufeuchten, übergossen und nach Durchrühren 6 bis 8 Stunden stehen gelassen. Dem zum Anfeuchten und auch zum Verdünnen nötigen Wasser fügt man 1/4 l flüssiges Ätzammoniak hinzu, so daß das Kasein aufquillt und schließlich eine Gallerte bildet. Mit dieser Gallerte, welche allenfalls noch mit Wasser zu verdünnen ist, wird nun das Zinnpulver angerührt; 1 kg trockenes Pulver kann 1 bis 1 1/4 kg Kasein als Verdickungs-, rücksichtlich Bindemittel ganz gut vertragen; sollte sich die Masse durch das Stehen verdicken, so stellt man sie zum Gebrauche in ein Gefäß mit warmem Wasser, worauf sie wieder druckgerecht wird. Auch kann ein Zusatz von starker, durchgeseihter, möglichst

heller Gummilösung dem Kasein zugesetzt werden, um die Farbe dadurch geschmeidiger zu machen.

Es gilt immer als Hauptregel, die Druckfarbe äußerst metallreich darzustellen, wenn nachher auf den gewebten oder gedruckten Fabrikaten ein heller Silberglanz durch den Friktionskalander erreicht werden soll. Das Metall muß daher satt, fett und durchaus nicht mager aufgedruckt oder aufgeschlichtet werden; es bleibt zü beachten, daß die Verdickung keinen Silberglanz hervorbringt und nur das richtig gebundene, fein verteilte Metall den Glanz unter Friktion annimmt.

Farben oder Schlichtepräparate dürfen, wenn sie sich durch Stehen verdicken, nicht mit irgend einer Masse verdünnt werden, sondern sie müssen in ein Gefäß mit heißem Wasser oder ins Sandbad gestellt und darin aufgewärmt werden.

VII.

Als Binde- und Verdickungsmittel für den Zeugdruck eignen sich folgende Präparate:

A. 60 kg Kasein werden mit 50 l Wasser von 50° C angerührt und absitzen gelassen. Die Flüssigkeit wird abgezogen und dem Rückstand 1 kg Borax, in 12 l Wasser gelöst, zugesetzt.

B. 40 kg Kaseinpulver und 3 kg Magnesiumoxyd werden in 160 l Wasser gelöst.

Sodann werden 30 dkg Barythydrat in 30 l Wasser gelöst und die Kaseinmagnesia zugesetzt, worauf man das Gemenge einige Zeit auf 35° C erwärmt.

Ein Überschuß von Barythydrat wirkt schädlich. Mineralfarbstoffe werden vollkommen waschecht fixiert.

VIII.

Zum Ölen, Stärken oder Beschweren von Gewebefäden oder fertigen Geweben benützt man ein Bad, das durch Auflösen von Kasein und Öl oder auch von Kasein allein in einer Seifenlösung und unter Zusatz der als Beschwermittel dienenden Masse hergestellt ist. Beispielsweise besteht das Bad aus

16 Teilen Kasein,
8 „ Seife,
60 „ Mineral- oder anderem Öl,
300 „ Wasser und
200 „ Füllstoffen.

Das Kasein muß frei von sauren Verunreinigungen sein.

Man bringt die zu behandelnden Stoffe in ein Bad, welches durch Aufquellen von Kasein in wässeriger Glyzerinlösung unter Zusatz von Milchsäure, Farbstoffen und eventuellen Füllmitteln erhalten wird. Zu 10 kg pulverförmigem Kasein in 50 l Wasser setzt man eine Lösung von 2 kg Glyzerin (30° Bé) in 100 l Wasser. Nachdem das Kasein genügend gequollen ist, fügt man Farbstoffe und eventuell noch Füllmittel hinzu. Dieses Kaseinbad kann mit 2 bis 4% Milchsäure angesäuert werden, ohne daß ein Niederschlag des Kaseins hervorgerufen wird. Durch die Anwendung eines derartigen Bades wird es ermöglicht, Appretur und Färben in saurer Lösung vorzunehmen, was bei Anwendung der bisher gebräuchlichen alkalischen Kaseinlösungen nicht möglich war.

IX.

Als wasserdicht machende Appretur wird folgende Mischung empfohlen:

Man verrührt 4 kg Kasein in 30 l Wasser und setzt nach und nach 100 g Kalk hinzu, der zu Pulver gelöscht ist. Gleichzeitig löst man 2 kg neutrale Seife in 24 l Wasser und mischt dies mit der Kaseinlösung. Das Gewebe wird damit durchtränkt, ausgewunden und hierauf in eine auf 50 bis 60° C erwärmte Lösung essigsaurer Tonerde gebracht, welche dann den Kaseinkalk unlöslich macht. Man bringt den Stoff nun einen Augenblick in fast kochendes Wasser und trocknet ihn.

X.

Um Gewebe wasserfest zu imprägnieren, bereitet man sich die nachstehend beschriebene Masse, mit welcher die Stoffe wiederholt angestrichen werden. In einem Gefäße

werden 10 kg Wollfett geschmolzen, das Feuer entfernt, hierauf mit 1 kg Salmiakgeist 0·936, der vorher mit 5 l Wasser verdünnt wurde, unter Umrühren versetzt und dann werden noch 85 l lauwarmes Wasser zugegeben. Zu dieser Wollfettemulsion werden 100 l 5%ige ammoniakalische Kaseinlösung beigemischt und eventuell mit Kasselerbraun-Pottascheüberzug bräunlich gefärbt.

XI.

Eine wasserfeste Appretur ist für die Textilindustrie von ganz entschiedenem Wert.

Die gewöhnliche Art der Appretur besteht darin, daß die Gewebe mit einem löslichen Appreturmittel imprägniert und hierauf getrocknet werden; hiebei setzt sich eine feste Lage des Appreturmittels auf dem Gewebe fest und macht es mehr oder weniger steif. Diese Appretur leidet jedoch an dem Übelstande, daß sie beim Naßwerden des Gewebes infolge der Wasserlöslichkeit des Appreturmittels leicht wieder verloren geht. Letzterer Übelstand kann nun dadurch vermieden werden, daß das mit der Appretur zu versehende Gewebe mit einer in Wasser löslichen Menge imprägniert wird, welche durch geeignete chemische oder physikalische Mittel in eine unlösliche Form übergeführt werden kann. Nach einem in Frankreich patentierten Verfahren wird das Gewebe mit einem Gemisch von Kasein, Albumin oder Gelatine und Formaldehydbisulfit oder Hexamethylenamin in der Kälte behandelt, dann bei 80° getrocknet und zum Schluß gedämpft. Der Lösung der kolloidalen Substanz können auch gefärbte Pigmente oder Beschwerungsmittel, wie Baryumsulfat, zugesetzt werden, welche dann bei der Fixierung mit Formaldehyd zugleich mit dem Albumin festhaftend auf der Ware niedergeschlagen werden. Kasein und Gelatine werden in 10% Lösung angewendet. Die wässerige Formaldehydlösung hat eine Stärke von 1 bis 2%. Zur Darstellung des Formaldehydbisulfits werden 8 kg Formaldehyd (40%) mit 10 kg Natriumbisulfit von 30° Bé gemischt. Das Hexamethylenamin erhält man aus 8 kg Formaldehyd 40% und 10 kg konzentriertem Ammoniak.

XII.

Das in folgendem beschriebene Verfahren bezweckt, den Gespinstfasern die Kapillarität zu nehmen und sie auf diese Weise wasserdicht zu machen. Es werden jedoch bei diesem Verfahren die in dem gewebten Stoffe vorhandenen Zwischenräume zwischen den einzelnen Fäden selbst nicht verstopft, sondern nur die letzteren zur Aufnahme von Feuchtigkeit untauglich gemacht. Es eignet sich diese Behandlung vorzugsweise für Stoffe, die mit dem Körper in nahe Berührung kommen und häufig gewaschen werden müssen, also für die sogenannte Leibwäsche, für Kleider ꝛc., denn das Gewebe behält nach der Behandlung seine ganze Weichheit und Luftdurchlässigkeit und kann ohne Gefahr für die Wasserdichtigkeit mit Seife, Benzin usw. ausgewaschen werden. Zu diesem Zwecke mischt man aus der Milch ausgeschiedenes Kasein mit Wasser, und zwar im annähernden Verhältnis von 4 kg Kasein zu 20 l Wasser, und verrührt das Ganze gut, wodurch man eine Flüssigkeit von rahmartiger Konsistenz erhält. Zu dieser setzt man nach und nach zirka 100 g Kalk, der zu Pulver gelöscht wird, wodurch man ein flüssiges, schlüpfriges Produkt erhält. Gleichzeitig löst man auf kaltem oder heißem Wege 2 kg neutrale Seife in zirka 24 l Wasser und mischt diese Lösung mit der Kaseinlösung. Mit dem Gemisch imprägniert man das Gewebe und windet es aus, so daß sein Gewicht sich ungefähr verdoppelt. Hierauf taucht man das imprägnierte Gewebe in eine auf 50 bis 60° C erwärmte Lösung von essigsaurer Tonerde, welche den Käsekalk unlöslich macht und mit der alkalischen Seife unlösliche, margarinsaure Tonerde bildet. Nachdem man endlich das Gewebe einen Augenblick in fast kochendes Wasser gebracht hat, wird es getrocknet und gebügelt.

XIII.

Um Stoffe jeder Art, insbesondere G e w e b e, Gespinste, Strohgeflechte, Leder, Papiere, Fasern u. dgl. u n d u r c h l ä s s i g, insbeondere w a s s e r d i c h t zu machen, werden sie zuerst mit dem Härtungs- oder Fällungsmittel oder mit beiden Mitteln bis zu ihrer völligen Durchdringung behandelt und hierauf

erst mit Leim, Gelatine, Kasein oder anderen leimartigen Substanzen getränkt oder überzogen.

XIV.

Zur Herstellung einer nach dem Erstarren wasserunlöslichen Tränkungsmasse versetzt man, der patentierten Erfindung gemäß, eine ammoniakalische Kaseinlösung mit einer Ammonium-Halogenverbindung und mit Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd. Es bildet sich dadurch in innigster Mischung mit der alkalischen Kaseinlösung eine Halogendoppelverbindung von Zink und Ammonium, welche das gelöste Kasein in völlig wasserunlösliche Form überführt. Diese Überführung vollzieht sich jedoch so langsam, daß sich die Mischung gut aufstreichen läßt und hinreichend lange eindringen kann, ohne daß der Anstrich oder die Tränkung hinderlich lange klebrig bleibt. In einigen Stunden erfolgt völliges Erhärten an der Luft.

Verwendung von Kasein zur Herstellung künstlicher Fäden.

I.

Das Bestreben, aus Eiweißkörpern seidenähnliche Fäden mit den den tierischen Fasern eigenen Vorzügen herzustellen, ist bisher wenig erfolgreich gewesen. Die umfassendsten Versuche in dieser Richtung sind wohl mit Kasein und Kaseinpräparaten angestellt worden. Das entstandene Produkt war aber stets hart und spröde und man erhielt keinen feinen Faden, wie er zur Erzeugung einer guten Seide nötig ist. Man konnte ihm wohl durch chemische Zusätze, wie Glyzerin u. dgl., etwas Geschmeidigkeit verleihen, aber das geschah wieder auf Kosten der Haltbarkeit. Es kamen also seither zur Erzeugung einer wirklich seidenartigen Faser Kaseinprodukte nicht in Frage.

Demgegenüber ergibt das vorliegende Verfahren, Pat. Nr. 53.882, eine vollständig seidenartige Faser von größter Feinheit und Festigkeit. Es ist bekannt, daß das Kasein der Kuhmilch durch die Einwirkung pyrophosphorsaurer Salze

zersetzt wird. Ein Teil wird hiebei unlöslich abgeschieden. Der in Lösung verbleibende Teil bildet nun die Grundlage für das neue Verfahren. Dieses Spaltungsprodukt, welches Ähnlichkeit mit dem Kasein der Frauenmilch hat, kann durch solche Reagenzien, die für die Fällung der Kaseine und der Albuminate in Frage kommen, gefällt werden. Das entstandene Fällungsprodukt ist zur Herstellung feinster seidenartiger Fäden vorzüglich geeignet, während der durch pyrophosphorsaure Salze unlöslich abgespaltene Körper zwar durch Ammoniak und Alkalien gelöst und in Fadenform gebracht werden kann, aber nur dicke Fäden und ein vollständig hartes, sprödes und daher unverwendbares Produkt ergibt. Die Abscheidung und Beseitigung dieses durch pyrophosphorsaure Salze erhaltenen unlöslichen und festen Spaltungsproduktes aus den Eiweißstoffen der Milch ist deshalb unbedingt erforderlich zur Erlangung eines elastischen Materials, welches neben großer Festigkeit die erforderliche Zähigkeit und Ausziehbarkeit besitzt.

Der Gang des Verfahrens ist demnach folgender:

Zu Milch, am zweckmäßigsten Magermilch, wird eine Lösung von pyrophosphorsaurem Salz langsam zugefügt, so daß auf 1 l Milch wenigstens 3 g trockenes pyrophosphorsaures Natron oder die äquivalente Menge eines anderen Pyrophosphates kommen. Die Milch gerinnt hiebei und bildet anfangs eine Gallerte. Nach kurzem Stehen, besonders in der Wärme, scheidet sich aber der feste Körper von den Molken genügend ab, so daß eine Trennung beider möglich ist. Aus den Molken wird das in Lösung befindliche Eiweißspaltungsprodukt durch verdünnte Säuren oder ein anderes der bekannten Fällungsmittel abgeschieden und nach erfolgtem Abpressen der anhaftenden Flüssigkeit durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Alkali in eine zähe plastische Masse übergeführt. Soll das Material zu Fäden geformt werden, so wird der durch Säuren gefällte Eiweißkörper erst mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Alkalilauge nochmals vollständig gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. Das so gereinigte Produkt wird

durch Pressen von Feuchtigkeit befreit und dann durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder Alkali in die plastische Form übergeführt. Diese Masse, welche sich zu feinsten Fäden ausziehen läßt, wird auf bekannte Weise geformt und durch Einwirkung von Formaldehyd oder durch ein anderes Mittel gehärtet.

II.

Künstliche Fäden lassen sich wie folgt herstellen:

Man löst Kasein in einer alkalischen Flüssigkeit und preßt die Lösung in Form dünner Fäden in ein Säurebad. Beispielsweise werden 100 g reines, in Alkali klar lösliches Handelskasein zerrieben, allmählich 320 g Wasser und 20 g 10%ige Ammoniakflüssigkeit hinzugerührt und auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Erkalten preßt man diese Lösung entweder durch sehr feine Öffnungen oder läßt sie aus einer Höhe von 20 bis 50 cm durch 6 mm weite Öffnungen in ein Bad fallen, das aus 100 g roher Salzsäure, 100 g Formaldehydlösung und 400 bis 600 g Spiritus besteht, aus dem die Fäden dann in bekannter Weise versponnen werden. Die erhaltenen Fäden nähern sich in ihrer chemischen Zusammensetzung der Naturseide und sind weniger brennbar als die aus Zellulose erzeugten.

III.

Das Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden nach Dr. F. Todtenhaupt ist dadurch gekennzeichnet, daß Kasein, sei es durch Basen, Säuren oder Salze in Lösung gebracht wird und diese Lösung in Form dünner Fäden in ein Bad gepreßt oder aus entsprechender Höhe in ein solches Bad fallen gelassen wird, welches derart mit dem zur Lösung benützten Mittel in Reaktion tritt, daß eine Ausscheidung des Kaseins erfolgt.

Die englische Patentschrift Nr. 6700 vom Jahre 1898, betreffend Darstellung von Kunstseide aus Gelatine, erwähnt zwar in der Beschreibung nebenbei auch schon, daß Kasein zur Bereitung von Kunstseide benützt werden kann. Der dort angegebene Weg dazu ist der, daß das Kasein in gleichen

Teilen Eisessig gelöst und dann in Form dünner Fäden auf ein fortlaufendes Tuch gepreßt wird, auf welchem der Eisessig verdunstet. So hergestellte Fäden haben, ganz abgesehen davon, daß sie äußerst schwer von der Unterlage zu entfernen sind, eine solche geringe Festigkeit gezeigt, daß das Verfahren bereits verlassen ist. Der Unterschied jenes Verfahrens von vorliegender Erfindung, wo Kaseinlösungen auf nassem Wege gefällt werden, ist sofort in die Augen fallend.

Zur Ausführung vorliegender Erfindung gemäß Patent Nr. 28.290 sind verschiedene Wege möglich. Erstens kann man das Kasein, gleichviel ob frisch aus der Milch gefälltes oder die trockene Handelsware, in der wässerigen Lösung einer Base, womit es lösliche Salze bildet, zu einer fadenziehenden dicken Flüssigkeit mit oder ohne Erwärmen auflösen und dann diese Lösung in ein Bad verdünnter Säure oder eines sauren Salzes pressen, woraus die entstehenden Kaseinfäden wie bekannt versponnen werden. Als Basen zum Zwecke, das Kasein in Lösung zu bringen, kommen hauptsächlich Kalihydrat, Natronhydrat, Ammoniak, Kalkhydrat, Amin oder Ammoniumbasen in Betracht. Die zu einer dicken fadenziehenden Lösung nötige Menge dieser Basen sowie auch die des Wassers richtet sich ganz nach der Qualität des aufzulösenden Kaseins. Selbstredend bedarf es bei den fertigen Verbindungen des Kaseins mit diesen Basen, die als wasserlösliches Kasein im Handel sind, nur der nötigen Menge Wasser. Diesen Lösungen kann man zweckmäßig auch Glyzerin beigeben. Als Fällbad kommen alle Säuren oder sauren Salze in Betracht, die mit der zur Lösung des Kaseins angewandten Base lösliche Verbindungen eingehen. Die Konzentration des Fällbades kann beliebig gewählt werden, meistens empfiehlt es sich, die Säuren mit irgendeiner leichten Flüssigkeit, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol o. dgl. zu verdünnen, auch kann man dem Säurebade Formalin zugeben.

Zweitens gibt jedes Kasein auch mit vielen konzentrierten Säuren, z. B. konzentrierter Schwefelsäure oder manchen konzentrierten Salzlösungen, z. B. Chlorzink und ähnlichen sehr gute fadenziehende Lösungen. Preßt man diese Lösungen

in ein Wasserbad oder in verdünnte wässerige Lösungen von Säuren, Basen oder Salzen, so scheidet sich das Kasein wieder als unlöslich ab und können nach dem Auswaschen diese entstandenen Fäden wie vorher versponnen werden.

Drittens endlich gibt Kasein mit Glyzerin und wenig Wasser, wenn nötig unter Druck erhitzt, eine dicke, heiß stark fadenziehende Masse, die heiß unter dem nötigen Drucke gepreßt, ebenfalls fadenartige Gebilde liefert. Diese Fäden führt man am besten durch ein indifferentes alkoholisches Bad. Diese letztere Art kommt hauptsächlich für gröbere Fäden zu Matten u. dgl. in Betracht.

In allen Fällen werden die erhaltenen Fäden durch Formaldehyd nachgehärtet, soweit man nicht vorzieht, diesen dem Fällbade gleich zuzusetzen. Auch kann man die Fäden mit irgend einem anderen für Eiweißstoffe bekannten Denaturierungsmittel nachhärten und gegen Feuchtigkeit beständig machen. Viele dieser Chemikalien, z. B. Gerbsäure, Chromsäure und deren Salze kann man den fadenziehenden Lösungen in gewissen Grenzen gleich untermischen.

Beispielsweise zerreibt man 100 g reines, in Alkali klar lösliches Handelskasein, setzt allmählich 320 g Wasser und danach 20 g einer 10%igen Ammoniaklösung zu und erhitzt solange auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten preßt man die Lösung durch sehr feine Öffnungen oder läßt sie aus 20 bis 50 cm Höhe durch 6 mm weite Öffnungen oder direkt in ein Bad fällen, das aus 100 g roher Salzsäure, 100 g Formaldehydlösung und 400 bis 600 g Alkohol besteht. Das Verspinnen erfolgt dann aus dem Bade. Dieses Verfahren weist nun den Nachteil auf, daß die durch die Behandlung der basischen Fäden mit Säuren in den entstandenen Kaseinfäden gebildeten Salze sich sehr schwer auswaschen lassen. Die vollständige Entfernung der Salze aus dem Kasein ist aber nötig, da die Fäden sonst nach dem Trocknen brüchig werden. Ein Zusatz von Glyzerin behebt zwar das Brüchigwerden, aber auf Kosten der Wasserfestigkeit der Fäden. In der Patentschrift 178.985 macht daher Dr. Fr. Todtenhaupt den Vorschlag, das

Auswaschen der Fäden dadurch ganz bedeutend zu erleichtern, daß der Kaseinlösung eine Lösung von Viskose oder Zellulose in basischen Lösungsmitteln zugesetzt wird. Dieser Zusatz erfolgt derart, daß man sich eine Lösung von Zellulose mittels eines gebräuchlichen basischen Lösungsmittels, z. B. Kupferoxydammoniak oder eine Viskoselösung herstellt und die fertige dicke Lösung der fertigen Kaseinlösung zusetzt oder in einer mehr oder weniger verdünnten Zelluloselösung soviel Kasein in einem basischen Lösungsmittel löst, bis eine fadenziehende Flüssigkeit erhalten wird. Wenn man die gleiche Base anwendet, lassen sich die bekannten Zelluloselösungen mit der Kaseinlösung in jedem Verhältnis mischen. Zweckmäßig werden 5 bis 10% trockene Zellulose auf das trockene Kasein berechnet zugesetzt. Die so hergestellten Fäden zeichnen sich durch große Festigkeit und Elastizität aus.

Bei der Herstellung der Kaseinlösungen mittels Alkalilösungen zwecks Verarbeitung auf künstliche Haare muß man nur darauf achten, daß die Lösungen genügende Viskosität besitzen, d. h. fadenziehend sind. Bisher war das nur bei wässerigen Lösungen zu erreichen, wobei auf 1 Teil trockenes Kasein je nach dessen Reinheitsgrad 3 bis 7 Teile Wasser erforderlich sind. Ein derartiger Wassergehalt in den Spinnlösungen hat aber einen entsprechenden Wassergehalt in den daraus gefällten Kaseinfäden zur Folge, wodurch beim Trocknen der Fäden deren Aneinanderkleben stattfindet. Versuche haben nun, wie in der Patentschrift 208.820 des näheren ausgeführt ist, ergeben, daß bei passendem Ersatz eines Teiles des Wassers durch Alkohol es ohneweiters gelingt, durch Fällen mit Säuren oder sauren Salzen Fäden von großer Feinheit zu gewinnen, die sich bündelweise vereinigen und ohne Aneinanderkleben unmittelbar auf den Walzen getrocknet werden können. Das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser kann verschieden gewählt werden; es richtet sich sowohl nach dem zu verarbeitenden Kasein als auch nach der Temperatur, bei der die Verspinnung erfolgt; das jeweils günstigste Verhältnis wird durch Vorversuche festgestellt. Eine sehr gut fadenziehende Lösung von Kasein wird gemäß D. R. P.

Nr. 183.317 mittels Chlorzink als Lösungsmittel erhalten, die in ein Fällbad gepreßt, zusammenhaltende, nicht aneinanderklebende Fäden gibt, die nach der üblichen Härtung mit Formaldehyd genau so verarbeitet werden kann wie natürliche Seide oder Haare. Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man mittels Lab oder Säuren frisch aus Milch gefälltes Kasein oder ein beliebiges Handelskasein. Frisch gefälltem Kasein setzt man zweckmäßig trockenes Chlorzink, trockenem Handelskasein eine konzentrierte Chlorzinklösung zu und erwärmt dann auf dem Dampfbade, bis eine vollständig klare oder schwach opalisierende Lösung entstanden ist, der man beliebig Glyzerin u. dgl. zusetzen kann. Die Menge des anzuwendenden Chlorzinks ist bei Benützung von Handelskasein abhängig von der Art der Herstellung und der Reinheit des betreffenden Produktes. Durchschnittlich braucht man zur Herstellung einer Lösung auf 10 Teile trockenes Handelskasein 5 bis 8 Teile Chlorzink und 10 bis 20 Teile Wasser. Als Fällbadflüssigkeit dient reines Wasser, verdünnte Säure, Lösungen von Salzen oder Basen, verdünnter Methyl- oder Äthylalkohol oder ähnliche leichte Flüssigkeiten. Die Einwirkung des Formaldehyds erfolgt entweder im Fällbade selbst, indem diesem selbst der Aldehyd zugesetzt wird oder nachher mittels flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd.

IV.

Das Verfahren von J. Chavassieu dient dazu, aus beliebigen Eiweißstoffen, wie den Albuminaten und den Proteiden lösliche und gerinnbare Verbindungen hauptsächlich zu dem Zwecke herzustellen, um dieselben in dem Gewerbe, z. B. als Ersatz der Zellulose oder ihrer Abkömmlinge verwenden zu können. Es eignen sich zur vorliegenden Behandlung nebst reinen Eiweißkörpern auch solche enthaltende Stoffe und bei den bisher angestellten Versuchen wurden das Fibrin, Kasein, das Myosin, Ferratin, Woll- und Seidenabfälle, tierische Därme beziehungsweise Darmsubstanzen, tierische Haare, Horn, Häute, Leder, Pflanzeneiweiß und einige ähnliche Körper mit Erfolg verwendet.

Das Verfahren, welches in einem praktischen Beispiel,

bei welchem das Fibrin als Ausgangsstoff dient, in der Patentschrift Nr. 46.208 beschrieben wird, besteht darin, daß man die Eiweißstoffe zunächst mit Alkalien und die hiebei gebildeten Alkalialbuminate mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

Etwa 100 Gewichtsteile zerkleinertes Fibrin werden kurze Zeit in etwa 10%ige Natronlauge getaucht, hierauf getrocknet und ausgepreßt. Das Fibrin hält hiebei die 4- bis 5fache Menge der Flüssigkeit zurück und geht in Alkalialbuminat über, welches nunmehr, 30 bis 40 Minuten lang mit 20 bis 30 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff behandelt, eine gelbliche Färbung annimmt. Der Überschuß des Schwefelkohlenstoffes wird am besten im luftverdünnten Raume entfernt und die sich selbst überlassene Masse geht im Verlaufe weniger Stunden dadurch, daß sie sich in der festgehaltenen Flüssigkeit löst, in eine mehr oder minder zähe und im Wasser lösliche Flüssigkeit über. Läßt man diese Flüssigkeit längere Zeit stehen, so wird sie zäher und in Wasser weniger löslich und verwandelt sich schließlich in eine sehr elastische hornartige Masse.

Im flüssigen Zustande gerinnt die Masse bei Zusatz verschiedener, insbesondere jener Salze, welche, wie Ammonsulfat, Ferrocyanammon, bekanntermaßen Lösungen von Alkalialbuminaten fällen oder zum Gerinnen bringen. Unter dem Einflusse starker Säuren in verdünntem Zustande werden solche Massen des ferneren zerlegt und die Proteinstoffe wieder gebildet.

Bei Zusatz von essigsaurem Blei wird ein in Essigsäure unlöslicher roter Niederschlag erzeugt.

Diese Produkte können nach ihrem Verhalten als Verbindungen der Proteide mit der Xanthogensäure angesprochen werden, welche dadurch zustande gekommen sein dürften, daß ein Wasserstoffatom des Proteins durch das Radikal CS_2Na ersetzt wurde. Sie haben, trotzdem sie sich von Körpern ableiten, die eine von Zellulose ganz verschiedene Zusammensetzung aufweisen, in vieler Beziehung eine auffallende Analogie mit der xanthogensauren Zellulose oder Viskose. Sie lassen sich mit letzteren Verbindungen in jedem Verhältnis mischen und

bilden dabei ein Gemenge von xanthogensaurer Zellulose und xanthogensaurem Protein, einen Körper, welcher durch Ammonsalze gefällt und durch starke Säuren in Zellulose und Protein beziehungsweise eine Verbindung beider zerlegt wird u. dgl. m.

Letztere Verbindungen kann man auch in der Weise herstellen, daß man ein Gemisch von Alkalialbuminat mit Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

Aus solchen Lösungen, d. h. aus den aus den Eiweißkörpern durch Behandlung mit Alkalien und Schwefelkohlenstoff gewonnenen Körpern oder aus ihren Gemengen mit der xanthogensauren Zellulose kann man nun verschiedene Produkte erzeugen, in erster Linie künstliche Fäden und Seide, künstliches Roßhaar, künstliche Häutchen, Gewebe u. dgl. m.

Um künstliche Fäden herzustellen, wird die in erwähnter Art gewonnene zähe Flüssigkeit in bekannter Weise durch Düsen hindurchgepreßt und der erzeugte Faden in einer Ammonsulfatlösung zum Gerinnen gebracht und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.

Außerdem kann man den Faden mit Flüssigkeiten behandeln, die ihn nach Wunsch durch eine Art Gerbung festigen oder elastischer machen. Hiezu eignen sich schwache Lösungen von Chinon, Hydrochinon, Tannin o. dgl., und zwar wird man von den ersteren 2- bis 5%ige, von letzterem dagegen 1- bis 5%ige Lösungen verwenden. Der Faden wird in diesen Lösungen kurze Zeit hin- und herbewegt, dann gewaschen und getrocknet. Um ihn wasserbeständig zu machen, wird er zweckmäßig zunächst mit einer Lösung von Kaliumbichromat und hierauf mit einer solchen behandelt, welche gewissermaßen kondensierend und entwässernd wirkt, wie eine Lösung von Formaldehyd (Formol) oder eine solche von verdünntem Essigsäurehydrid.

V.

Eine plastische Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde stellt Dr. H. Timpl in Braunschweig nach dem D. R. P. Nr. 275.016 in der Weise her, indem er frische Magermilch bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel konzen-

trierter Alkalilauge vermischt, daß der Gehalt an Natronhydrat 2% beträgt, beziehungsweise die äquivalente Menge von Kaliumhydroxyd. Sobald diese Konzentration erreicht ist, gesteht die Milch augenblicklich zu einer Gallerte, die sogleich filtriert wird. Die Filtration muß sehr schnell geschehen, da sich sonst die alkalische Lösung gelb bis braun färbt und das daraus gewonnene Eiweiß nicht nur dieselbe Farbe annimmt, sondern auch sonst in seinen Eigenschaften verändert wird. Das Filtrat wird daher mittels Säure neutralisiert, wodurch das Albuminat ausfällt. Dieses wird mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine merklich saure Reaktion zeigt und alsdann wieder in 3%iger Alkalilauge gelöst, wodurch sich nunmehr auch bei längerem Stehen keine Gelbfärbung mehr zeigt. Diese alkalische Albuminatlösung läßt man bei einer Temperatur von 18 bis 20° C etwa 8 Stunden stehen, bei höherer Temperatur kürzere Zeit, bei tieferer Temperatur länger, bis das durch Säuren gefällte Produkt eine beim Erwärmen plastische, fädenziehende Masse bildet, wovon man sich von Zeit zu Zeit durch eine Probe überzeugt. Die Lösung wird sodann durch Säuren gefällt, nachdem diese vorher mit etwa ¼% verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt war. Bei der Fällung wird sich infolge der durch die Neutralisation bewirkten Temperaturenerhöhung das Fallprodukt zusammenballen und leicht von der sauren Flüssigkeit trennen lassen. Die plastische Masse wird alsdann noch durch Waschen und Kneten mit warmem Wasser von anhaftender Säure befreit und kann dann sogleich im erhitzten Zustande zu Fäden ausgezogen oder in Formen gepreßt werden. Nach dem Erkalten ist die Masse fest und wird dann noch durch Einwirkung von Formaldehyd oder sonstiger unlöslich machender Stoffe in bekannter Weise behandelt.

VI.

Nach dem Brit. Patent Nr. 6700 läßt man zur Herstellung von Textilfäden Kasein, das in Eisessig gelöst ist, in Fadenform aus einer Düse austreten und härtet den Faden mit Formaldehyd, Bichromat o. dgl.

VII.

Transparente, zur Herstellung von Fäden geeignete Massen stellen H. Cethelineau und A. Fleury (D. R. P. Nr. 185.240) dadurch her, daß sie Phenol, Kreosot, Guajacol, Thymol, Naphtol mit Kasein erhitzen und mit nitrierten Zellulosen, Kampfer und Zellulose, Zellulosederivaten, Terpentin, Azetanilid oder Glyzerin mischen.

Verwendung von Kasein in der Kunstlederfabrikation.

I.

Ein lederähnliches Produkt für die Schuhfabrikation und für Treppen- und Fußbodenbelag wird derart hergestellt, daß man Zellulosefaser enthaltende und ähnliche Materialien, wie Baumwollen-, Papier- und Leinwandabfälle zerkleinert, reinigt, in einem Halbstoff- oder Ganzstoffholländer zu einer breiigen Masse umwandelt und dann in Formen gießt. Die so erhaltenen Platten werden getrocknet, in eine Lösung von Kupferoxydammoniak gebracht, dann in einer Lösung von Albuminaten und Albuminoiden, Käsestoff, Leim, Kleber, Blut, völlig durchtränkt und dann in eine Lösung von kieselsaurem Kali und endlich in eine solche von Chlorkalk gelegt. Es bilden sich hiebei Niederschläge, die sich mit der Masse der Platten innig vereinigen. Schließlich werden die Platten getrocknet und zwecks Wasserdichtmachung in eine Lösung von Harz in Schwefelkohlenstoff o. dgl. getaucht, dann wieder getrocknet und in einer hydraulischen Presse gepreßt.

II.

Die Darstellung eines Ledererſatzstoffes geschieht auf folgende Weise: Zunächst wird eine filzartige Masse aus Pflanzenfasern und Tierwolle gebildet; dieser Filz wird mit einem Gemisch, das aus Leinöl, Kolophonium, Terpentin, Wachs, Glyzerin, Leim, Kasein nebst einer geringen Menge Borax und Kaliumbichromat besteht, imprägniert. Diese Imprägnierungsflüssigkeit wird vor dem Gebrauche etwas erwärmt. Nach der Imprägnierung wird der Filz zum Teil getrocknet

und dann mit einer Auflösung von Aluminiumazetat behandelt, worauf er vollständig getrocknet, abgeputzt und zwischen warmen Walzen gepreßt wird. Er bildet nun einen schönen lederartigen Stoff.

III.

Das Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders gemäß Patent Nr. 56.026 wird wie folgt ausgeführt: Eine mit Gerbsäure versetzte alkalische Lösung stickstoffhaltiger Substanzen (ammoniakalische Kaseinlösung) wird mit der Lösung eines Kautschuksurrogates (Acera) in Leinöl, mit durch Schwefelblüte vulkanisiertem Leinöl und einer Zelluloidlösung vermengt und die Mischung auf ein Gewebe aus Baumwolle, Ramie o. dgl. aufgetragen.

IV.

Die aus Zellulose oder einem ähnlichen Faserstoff und einem Klebestoff geformten Schuhwerkabsätze sind wenig widerstandsfähig, da sie nicht dicht genug hergestellt werden können. Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 198.457 soll dieser Übelstand dadurch behoben werden, daß der Absatz aus einzelnen Schichten von Zellulosepappe hergestellt wird, die mit Kasein oder einem ähnlichen Bindemittel durchtränkt sind und zusammengepreßt werden. Dabei findet eine Vereinigung der Bestandteile statt, so daß die Absatzflecke auch ohne mechanische Verbindungsmittel (Nägel, Schrauben o. dgl.) zusammenhalten. Der Einfluß der Feuchtigkeit wird dadurch fast völlig gehoben, daß der künstliche Absatz vor oder nach dem Pressen mit einem Konservierungsmittel, z. B. Formaldehyd, behandelt wird.

V.

Die Erfindung gemäß D. R. P. Nr. 229.204 betrifft ein Verfahren, mit dessen Hilfe es gelingt, Papier, Gewebe und andere Faserstoffe oder daraus hergestellte Stoffe mittels Kasein, Gelatine, Leim o. dgl. durch Einwirkung von Formaldehyd so zu verändern, daß sie eine leder-, haut- oder pergamentartige Beschaffenheit annehmen und nicht mehr die Sprödigkeit aufweisen, die die bisher in gleicher oder ähnlicher Weise mit Formaldehyd behandelten imprä-

nierten Papiere oder anderen Faserstoffe besitzen. Das Verfahren besteht darin, daß man die zu imprägnierenden Stoffe zunächst in einem Bade, das sich aus annähernd gleichen Teilen Leim, Gelatine, Kasein oder ähnlichen koagulierenden Substanzen einerseits und Glyzerin anderseits zusammensetzt, tränkt. Die imprägnierten Stoffe werden sodann nach dem Auspressen und Trocknen durch ein Formaldehydbad oder ein ähnlich wirkendes koagulierendes Bad gezogen.

VI.

Der Barrett Manufacturing Company in Neuyork wurde auf ein Verfahren zur Herstellung von wasserdichten Belagstoffen für Fußböden das Österr. Patent Nr. 72.003 erteilt. Gemäß der Erfindung wird eine mit einer pechartigen wasserdichten Masse imprägnierte biegsame poröse Grundlage, z. B. Wollfilz, mit einer Grundschicht, bestehend aus einem kolloidalen klebrigen organischen Stoffe und einem dichten, in Wasser unlöslichem Füllmittel (z. B. einer Kaseinlösung und pulverisiertem Schiefer) und dann mit einem wasserdichten Überzug, bestehend aus einem trocknenden Öl (z. B. sogenannten „Gloß Oil") und Pigment oder Füllmittel, versehen. Die Grundlage besteht zweckmäßig aus Wollfilz, der mit einer wasserdichten pechartigen Masse imprägniert wird. Die Grundmasse wird vorzugsweise aus löslichem Kasein und einem anorganischen, relativ wasserundurchlässigen Füllmittel, wie z. B. pulverisiertem Schiefer oder anderen Mineralien oder Materialien gebildet, welche verhältnismäßig hart, nicht porös und von einer erdigen Natur sind. Diese Masse wird beispielsweise folgendermaßen hergestellt: 1 kg lösliches Kasein, z. B. eine Mischung von Kasein und Borax, wie solche im Handel als „Shal Lac Gene" bekannt ist, wird in 6 kg Wasser gelöst und die Lösung ohne Erwärmung eine halbe bis zu einer Stunde stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung erhitzt, um eine vollkommene Auflösung des Kaseins zu erzielen. Zu dieser Auflösung werden dann 6 kg fein gepulverten Schiefers oder Glimmers oder eines ähnlichen Materials, wie es beispielsweise im Handel als „Talkene" bekannt ist, hinzugefügt. Mit einem Überzug von

dieser Mischung wird der Filz versehen und nach gänzlicher Trocknung der äußere Überzug aufgebracht. Der äußere Überzug besteht vorzugsweise aus einer Mischung von 1 Teil Leinöl und 2 Teilen einer Mischung eines trocknenden Öles, z. B. sogenanntes „Gloß Oil", das aus Kolophonium, Leinöl und Naphta besteht, dem ein Farbstoff, wie z. B. französischer, mit Naphta entsprechend verdünnter Ocker, beigemengt ist. Ein zweiter Überzug, bestehend aus 1 Teil Leinöl und 2 Teilen Firnis, welchem irgend ein gewünschter Farbstoff beigemengt ist, kann über den ersten Überzug angeordnet werden. Die so gebildete Oberfläche wird dann bedruckt, gepreßt oder bossiert.

VII.

Die aus Zellulose oder einem ähnlichen Faserstoff und einem Klebestoff geformten Schuhwerkabsätze sind wenig widerstandsfähig, da sie nicht dicht genug hergestellt werden können. Diesen Übelstand suchen Laura Naundorf, geb. Aulich, und Max Kiener in Leipzig nach den Angaben der Patentschrift Nr. 198.457 Kl. 71 a dadurch zu beheben, daß der Absatz aus einzelnen Schichten von Zellulosepappe, die mit Kasein oder einem ähnlichen Bindemittel durchtränkt sind, zusammengepreßt werden. Dabei findet eine innige Vereinigung an den Teilstellen statt, so daß die Absatzflecke auch ohne mechanische Verbindungsmittel (Nägel, Schrauben o. dgl.) zusammenhalten. Der Einfluß der Feuchtigkeit wird dadurch fast völlig aufgehoben, daß der künstliche Absatz vor oder nach dem Pressen mit einem Konservierungsmittel, z. B. Formaldehyd, behandelt wird.

Verwendung von Kasein in der Papierindustrie.

In den Papier verarbeitenden Industrien spielen die Klebemittel eine sehr bedeutende Rolle, einesteils um einzelne Papierblätter miteinander fest und untrennbar zu verbinden oder aber um Papier- und Pappefabrikate mit dünnen Schichten von Farben und Überzügen zu versehen. Die letzteren können matt,

eventuell mehr oder weniger glänzend sein, immer aber soll ihnen eine gewisse Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit innewohnen. Für alle diese Verwendungszwecke eignet sich Kasein an und für sich vortrefflich; es bindet die Papierbahn, ebenso wie einzelne Papierblätter, es bildet für sich oder in Verbindung mit anderen Substanzen, insbesondere Farbstoffen, ganz dünne Schichten von besonderer Elastizität. Wenn man Kaseinlösung mit geringen Mengen Formaldehyd versetzt und das mit dieser Lösung bestrichene Papier dann der Luft aussetzt, wird dasselbe gegen Wasser unempfindlich. Es lassen sich auf diese Weise wasserdichte Kartonnagen und Patronenhülsen, ferner abwaschbare Tapeten, abwaschbare Papierwäsche, Bunt-, Kunst-, Umdruckpapiere usw. herstellen. Aus Papiermasse hergestellte Gefäße können durch einen Anstrich mit dem erwähnten Kaseinformaldehydlack wasserdicht gemacht werden und den mannigfachsten Verwendungen dienen. Wie man sieht, findet sich hier für das Kasein ein nahezu unbegrenztes Feld der Anwendung.

Verfahren zum Leimen von Papier.

I.

Die Papierindustrie hat mit der vegetabilischen Leimung nicht immer die erwünschte Festigkeit und Undurchdringlichkeit des Papieres erreicht. Bei der Verwendung von Kasein für diesen Zweck wird der Papierbrei mit Kaseinlösung versetzt, während 20 Minuten gemischt, darauf wird zur Mischung noch Alaunlösung, wie bei der Harzleimung, und schließlich verdünnte Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion hinzugefügt. Im allgemeinen wirkte der Zusatz des Kaseins günstig auf die Ausbeute wie auf die Festigkeit des Papieres ein. Auch Kasein allein, in geeigneter Menge, kann zur Leimung des Papieres dienen. Das mit Kasein geleimte Papier läßt sich auch leichter rollen.

II.

Das Verfahren zum Leimen von Papier nach Patent Nr. 70.776 des Dr. E. Fues, Hanau a. M., beruht darauf,

daß man das zu leimende Papier mit einem Gemisch von Lösungen behandelt, von denen die erste fällbare Leimungsmittel, die zweite Fällungsmittel und die dritte Stoff enthält, welche die Ausfällung der Leimungsmittel verhindern. Darauf wird die Leimung durch Trocknen vollendet. Die erste Lösung kann als fällbare Leimungsmittel z. B. Fett- oder Harzsäure, Schellack, Albumin oder Kasein enthalten. Die zweite kann als Fällungsmittel z. B. Alaun, schwefelsaure Tonerde, andere saure Salze oder Säuren, und die dritte kann als Ausfällung der Leimungsmittel verhindernde Stoffe, z. B. Tierleim oder Gummiarabikum enthalten. Das Gemisch ist fast völlig klar, manchmal etwas opalisierend, es enthält die Leimungsstoffe in kolloidaler Lösung; die die Ausfällung verhindernden Stoffe wirken als Schutzkolloide. Tränkt man z. B. ungeleimtes Papier mit einem Gemisch von Lösungen, z. B. Tierleim, Harzseife und schwefelsaurer Tonerde und trocknet das Papier nach dem Abpressen in der üblichen Weise auf Trockenzylindern, so wird das Papier dadurch vollständig gleichmäßig und zuverlässig geleimt. Die Tränkung kann man auf der Papiermaschine mit der frisch gebildeten, noch nicht fertig getrockneten Papierbahn oder auch mit dem fertigen Papier vornehmen. In beiden Fällen hat man den Vorteil, daß Knotenfänger, Siebe und Filze weniger verschmiert werden als bei Verarbeitung geleimten Papierstoffes, daß ferner die Entwässerung und Trocknung, insbesondere bei höherer Temperatur, leichter ist und man rascher arbeiten und man mehr Papier erzeugen kann, die Siebe länger gebrauchsfähig bleiben und Stillstände vermieden werden. Das Verfahren versagt ferner auch nicht bei Anwesenheit von Kalzium- oder Magnesiumsalzen in Mengen, welche die gewöhnliche Harzleimung unmöglich machen.

Die erforderliche Menge an Leimungsmitteln beträgt nur einen Bruchteil der Menge und Kosten des bei der gewöhnlichen Harzleimung im Holländer erforderlichen Harzleimes. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren für das Leimen geschöpften Papieres. Mit dem Leimen kann man das Färben verbinden; die in dem Gemisch enthaltenen Kolloide ermöglichen Farbstoffe nebeneinander zu verwenden, welche verschiedenen

Klassen angehören und sich ohne die Gegenwart des Schutzkolloides gegenseitig ausfällen würden. Man kann ferner Effektpapiere dadurch herstellen, daß man das Papier in Bahnen ungleichartiger Aufnahmefähigkeit für das mit der Farblösung versetzte Gemisch anwendet.

Verfahren zum Wasserdichtmachen von Papier.

I.

Ein schon länger bekanntes Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß das wasserdicht zu machende Papier nacheinander mit zwei wasserundurchlässigen Überzügen versehen wird, von welchen der erste aus einer in besonderer Weise hergestellten Leimlösung oder Kaseinlösung oder einer Mischung der beiden besteht, welche durch Erwärmen und mit Zusätzen dauernd weich und elastisch gemacht wird.

Zwecks Ausführung des Verfahrens löst man Leim oder Kasein in Wasser oder anderen diese Stoffe lösenden Flüssigkeiten möglichst vollständig auf, setzt erwünschtenfalls zur Erhöhung der Zähigkeit etwas wolframsaures Natron zu und scheidet aus dieser Lösung die Leimsubstanzen mittels Gerbsäure oder anderen geeigneten Fällungsmitteln als zähe, wasserunlösliche Masse aus.

Diese Masse, welche im feuchten Zustande elastisch und bildsam ist, nach dem Trocknen aber hart und sehr spröde wird, so daß sie als Überzug ganz ungeeignet wäre, wird nun in einem Gefäß, am besten vor ihrer Erstarrung, zum Schmelzen gebracht und mit Glyzerin oder Sirup oder Melasse oder aber mit Fetten oder Ölen einzeln oder in entsprechender Mengung gut gemischt.

Die Menge dieses Zusatzes richtet sich nach der zu erzielenden Weichheit und beträgt am besten die Hälfte der durch Ausfällung gewonnenen Leimmasse.

Die derart erhaltene, für den ersten Anstrich verwendete Masse wird, so lange sie noch nicht erstarrt ist, auf Papier (oder Gewebe) aufgetragen und bildet einen sehr geschmeidigen und in Wasser unlöslichen, kautschukähnlichen Überzug.

Unmittelbar nach dem Anstrich können behufs besserer Haltbarkeit Gewebe auf das Papier aufgepreßt oder zwischen zwei derart behandelten Papierbahnen aufgepreßt werden; selbstverständlich können diese Gewebe vorher oder die aus Papier und Geweben hergestellten Stoffe nachher mit der Masse bestrichen oder imprägniert werden.

Erhöhte Wasserdichtigkeit, Glanz und schönes Ansehen wird dann durch einen zweiten Anstrich mit einem beliebigen wasserundurchlässigen Firnis oder Lack erreicht. Farbstoffe kann man nach Belieben entweder der ersten oder der zweiten Anstrichmasse zusetzen.

II.

Zum Leimen und Wasserdichtmachen von Papier werden in der Regel Stoffe, wie Kasein oder Tierleim, benützt, welche in der löslichen Form dem Papierbrei oder der Gewebebahn einverleibt werden. In noch größerem Umfange als die genannten Stoffe werden Harzseifen benützt, die besonders aus amerikanischem Fichtenharz mit Behandlung mit Natronlauge gewonnen sind, das Harz wird dann in unlöslicher Form durch Behandlung mit schwefelsaurer Tonerde auf der Papierfaser niedergeschlagen. Es hat sich herausgestellt, daß sich zum Leimen usw. von Papier und Gewebe der bei der Buchenholzverkohlung gewonnene Buchenholzteer unter gewissen Bedingungen eignet, indem man ihn in der üblichen Weise durch Verseifung in eine wasserlösliche Form bringt und dem Papierbrei oder der Gewebebahn zusetzt, um dann in bekannter Weise die Teersäuren durch Säurefällung oder Wechselzersetzung auf der Faser niederzuschlagen. Als Fällungsmittel dienen vorzugsweise schwefelsaure Tonerde, Bisulfat und ähnliche Stoffe. Die leimende und appretierende Wirkung in der Holzteerseife ist, wie im Patent Nr. 296.124 bemerkt wird, um so größer, je stärker der Teer auf der Faser haftet. Man kann die haftende Wirkung des Holzteers auf der Faser dadurch noch erhöhen, daß man ihm Stoffe, wie z. B. Tierleim, Kasein oder natürliche Harze, wie Schellack, Kolophonium u. dgl., in unverseifter Form in kleinen Mengen zusetzt. Das Harz wird hiebei in der Lösung völlig gleichmäßig verteilt, also gewisser-

maßen emulgiert, und zwar in die den Teer zukommenden Eigenschaften, so daß nach der Mischung gewissermaßen jedes Holzteerteilchen mit einem Harzteilchen verbunden zu denken ist. Die in der Lösung sodann vorhandenen Harzmengen sind jedoch an sich so gering, daß sie keine leimende oder appretierende Wirkung ausüben können, sondern lediglich den Teer befähigen, stärker an der Faser zu haften. So wird z. B. schon eine ausreichende Leimung erzielt, wenn man dem Papierbrei etwa 3% Teerseife zusetzt, welche wieder nur 10 bis 15% Harz enthält. Die Teerseife erteilt dem Papier oder dem Gewebe ohne Verwendung eines besonderen Farbmittels eine angenehme hellbraune Farbe, die für eine Reihe von Zwecken durchaus wünschenswert ist; auch bewirkt die Teerseife eine Sterilisation der damit behandelten Stoffe. An Stelle der Behandlung mit Fällungsmitteln, wie Säuren und Salzen, kann man auch andere Stoffe, wie Formaldehyd, verwenden, welche die Eigenschaft haben, den Holzteer in löslicher, harziger Form auf der Faser festzuhalten. Es wird im allgemeinen in der Weise geschehen, daß das Papier oder das Gewebe durch ein Formaldehyd gezogen wird; bei der Papierherstellung kann man auch in der Weise verfahren, daß man dem mit Harzleim versetzten Papierbrei ohne weiteres Formaldehydlösungen zusetzt.

III.

Eine wasserundurchlässige Kaseinschichte erhält man, wenn man eine etwa 5%ige Lösung von Natronkasein mit Formaldehyd mischt. Die Lösung bleibt lange Zeit klar und flüssig. Wird diese Lösung auf eine Unterlage aus Glas, Zink, Papier o. dgl. gegossen und trocknen gelassen, so entsteht ein durchsichtiges Häutchen von Kasein, welches völlig unlöslich im Wasser ist. Häutchen von mit Formaldehyd behandeltem Kasein und Häutchen von nicht behandeltem Kasein lassen sich leicht mittels folgender Probe voneinander unterscheiden. Die Häutchen werden sorgfältig von der Unterlage entfernt und in Wasser getaucht, welchem ein paar Tropfen Methylenblau zugefügt sind. Erwärmt man das Wasser mit dem Häutchen allmählich, so wird das Häutchen, welches nicht mit Formaldehyd be-

handelt ist, hellblau, während das Häutchen dunkelblau wird, welches mit Formaldehyd behandelt ist. Ammoniumkaseinlösung verhält sich ähnlich, ergibt aber einen Niederschlag, wenn große Mengen Formaldehyd zugefügt werden.

Man stellt eine Lösung her, welche in 1 l Wasser etwa 100 g Kasein und etwa $1^1/_2$ g Ätznatron enthält. Zu dieser Lösung setzt man etwa 15 g einer $40^0/_0$igen Formaldehydlösung. Diese Mischung, welche ganz klar bleibt, wird dann auf einer Glas- oder Zinkplatte oder einer Papierunterlage getrocknet. Um aus Ammoniumkasein ein wasserdichtes Häutchen zu erzeugen, bildet man eine Lösung, welche in 2 l Wasser etwa 100 g Kasein und 10 cm³ einer $10^0/_0$igen Ammoniaklösung enthält. Hiezu setzt man etwa 30 g einer $40^0/_0$igen Formaldehydlösung.

IV.

Um ein naß wischbares Zeichen- und Schreibpapier zu erhalten, verfährt man in folgender Weise:

Eine beliebige Sorte Papier wird mit Kasein, Leim oder einem anderen hiefür geeigneten Bindemittel, dem ein fein pulverisierter mineralischer Körper, wie Zinkweiß, Kreide, Kalk, Schwerspat usw. sowie die für das Papier gewünschte Farbe beigegeben wird, leicht grundiert. Sodann wird das so behandelte Papier mit Wasserglas (kieselsaures Kali oder Natron), dem kleine Mengen Magnesia beigefügt werden, überzogen oder in die Mischung eingetaucht und einige Zeit bei einer Temperatur von zirka 25° C getrocknet. An Stelle des Wasserglasüberzuges kann man auch verdünnte Formaldehydlösung verwenden.

In dieser Weise behandeltes Papier läßt sich mit Bleistift, Kreide, Farbstift, Kohle, Tusche und lithographischer Kreide beschreiben, man kann darauf zeichnen und derartige Auftragungen wieder abwaschen, ohne daß das Papier sich dadurch wesentlich verändert.

Nach dieser Vorschrift präpariertes Papier bietet mithin den Vorteil großer Papierersparnis in Schulen und Bauateliers. Beim Entwerfen von Plänen usw. hat es den Vorteil, daß die Zeichnung mit feuchtem Schwamme ganz leicht

und rasch weggenommen, und auf den abgewaschenen Stellen unmittelbar darauf wieder gezeichnet werden kann. Dieses Papier ersetzt sehr vorteilhaft die schweren Schultafeln beim Schreib- und Zeichenunterricht und ist für diesen Zweck schon deshalb zu empfehlen, weil demselben jede beliebige Farbe, die das Auge nicht ermüdet, gegeben werden kann.

V.

In ähnlicher Weise werden auch Rechentafeln aus Pappe hergestellt. Man verwendet zu ihrer Anfertigung zwei Lösungen: Zur Herstellung der Lösung I bringt man in 57 l Wasser 5 kg feinpulverisierten Blauholzextrakt durch Kochen zur Auflösung. Ist dieser Prozeß beendet, so setzt man der Farblösung noch eine Auflösung von 50 g chromsauren Kali in 1 l Wasser hinzu und läßt dann erkalten. Die Lösung II bereitet man sich in der Weise, daß man 1·8 kg Kasein mit 14·4 kg Wasser aufquellen läßt und dann durch eine Lösung von 0·8 kg Salmiakgeist, 0·960, in 10 l Wasser zur Auflösung bringt. Kurz vor der Verwendung gibt man nun Lösung I und II zusammen und verrührt hierin eine Mischung von 4 kg feinstem Elfenbeinschwarz mit 6 kg Schmirgel 00, worauf man die vorteilhaft durch Leimen gehärteten Papptafeln mit Hilfe von breiten Pinseln mit der genannten Farblösung überstreicht. Die Tafeln sind dann in geheizten Räumen zu trocknen und dürfen erst nach mehreren Tagen, wenn aller Salmiakgeist sich verflüchtet hat, in Gebrauch genommen werden. Da der Füllkörper sich leicht absetzt, so muß die Masse während der Arbeit stets aufgerührt werden. Es empfiehlt sich, stets nur so viel Masse anzusetzen, wie hintereinander verbraucht werden kann. Um einen möglichst dicken, der mechanischen Abnützung besser Widerstand leistenden Überzug zu erzielen, müssen mehrere Anstriche angebracht werden oder aber die Farblösung in konzentrierter Form zur Anwendung gelangen.

VI.

Ein einfaches Verfahren, Papier derart zu präparieren, daß es den atmosphärischen Einflüssen Widerstand zu leisten

vermag, gründet sich auf die bekannte Wirkung des Formaldehyds, in Verbindung mit Kasein das letztere wasserunlöslich zu machen.

Tränkt man Papier, Gewebe oder daraus verfertigte Säcke mit Kaseinlösung, der man behufs größerer Geschmeidigkeit etwas Wachs oder Seife zugesetzt hat und bringt die imprägnierten Stoffe hierauf in eine Formaldehydlösung, so überziehen sich dieselben mit einer dünnen Schicht, die nach dem Trocknen wasserbeständig wird.

Es ist begreiflich, daß sich solche wasserdichte Stoffe zu vielseitiger Verwendung eignen; so zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln und anderen leicht der Fäulnis unterworfenen Waren. Außerdem wird man solche Stoffe überall dort in Verwendung nehmen, wo es sich um einen leichten, dabei aber widerstandsfähigen, wasserdichten und billigen Verpackungsstoff handelt.

VII.

Um Papier und ähnliche Stoffe wasserdicht, staubfrei und leicht waschbar zu machen und gleichzeitig zu desinfizieren, verwendet man eine konzentrierte Kasein-Formaldehydlösung von dickflüssiger Beschaffenheit.

Ein Anstrich mit dieser Flüssigkeit bewirkt gleichzeitig eine kräftige Desinfektion der betreffenden Flächen.

Der Kaseinfirnis eignet sich daher in hervorragender Weise zum Anstrich von Papiertapeten für Schlafzimmer, Krankenzimmer, Rauch- und Wohnzimmer, deren häufige Reinigung hiedurch wesentlich erleichtert ist.

Infolge seines Formaldehydgehaltes vernichtet dieser Firnis auch dauernd jedwede in den Ritzen der bestrichenen Wände versteckte Insektenbrut.

Je nach dem Grade des gewünschten Glanzes und der Saugfähigkeit der Tapete ist die Verdünnung zu bemessen; im allgemeinen wird man für gewöhnliche Tapeten von gutem Papier auf einen Teil Firnis einen Teil 2%ige Formaldehydlösung zu verwenden haben.

Wird höherer Glanz gewünscht oder ist die Tapete sehr saugfähig, so verwende man auf einen Teil nur einen halben

Teil 2%iger Formaldehydlösung. Für Mattglanz und wenig saugfähige Tapeten kann die Verdünnung auf 1:2 erhöht werden.

Zum Anstriche bediene man sich breiter, feiner Haarpinsel und trage nur soviel Anstrichmasse auf, als die Papiermasse annimmt, damit kein Abfließen erfolgt und keine Fleckenbildung stattfindet.

Bei den meisten Tapeten werden die Farben nach dem Anstriche eine Nuance lebhafter erscheinen, worauf bei der Wahl neuer Tapeten Rücksicht zu nehmen ist.

Nach beendetem Anstriche läßt man 3 bis 4 Stunden trocknen und lüftet hienach zur Entfernung des Formaldehydgeruches. Will man den letzteren rascher beseitigen, so genügt es, im betreffenden Zimmer auf Wattestreifen Ammoniak zu träufeln und dieses frei verdunsten zu lassen, worauf der Geruch nach Formaldehyd, welcher übrigens in keiner Weise für die Gesundheit nachträglich ist, sofort aufgehoben erscheint.

Sollte der erste Anstrich nicht den gewünschten Grad von Glanz oder Dichtheit erreichen, so kann ein zweites Überstreichen mit einer entsprechend verdünnten Lösung ohne Beeinflussung der Haltbarkeit erfolgen.

Zur Reinigung und zum Abwaschen der mit dem Präparat gestrichenen Flächen verwendet man am besten handwarmes Seifenwasser, dem man, um mit der Reinigung gleichzeitig eine Desinfektion zu verbinden, 1/4 oder 1/2% der handelsüblichen Formaldehydlösung zusetzt.

VIII.

Ein neues Verfahren zur Herstellung eines Überzuges für Spielkarten besteht in der Anwendung eines Gemisches von Satinweiß — gefälltes Kalziumsulfat — und in geeignetem Alkali gelöstem Kasein. Der erzielte Auftrag ist wasserdicht und abwaschbar, doch bleibt das Papier genügend aufnahmsfähig, um die Farbenbilder darauf drucken zu können.

Als zweckmäßiges Mischungsverhältnis wird genannt: 80 Teile Satinweiß, 16 Teile Kasein, 2 bis 4 Teile Alkalisoda oder Ammoniak und 25 oder mehr Teile Wasser. Nach

Ansicht des Erfinders verbindet sich Satinweiß mit dem in alkalischen Lösungen befindlichen Kasein derart, daß das Kasein im Strich unlöslich wird, sobald der letztere getrocknet ist und eine gewisse Zeit gelagert hat.

Dieser Anstrich soll besonders vorteilhaft sein, um Spielkarten das beliebte emailartige Aussehen zu geben, auch soll er den zartesten Mehrfarbendruck aufnehmen. Satinweiß kann teilweise durch Blanc fix ersetzt werden.

IX.

Das unter D. R. P. Nr. 297.861 geschützte Verfahren von Artur Heller in Königshof hat den Zweck, Papier, Papiergewebe und ähnliche Stoffe, die in der Feuchtigkeit leicht aufweichen und morsch werden, gegen den Angriff durch Wasser zu schützen. Es war bisher unmöglich, aus Papiergewebe Gegenstände herzustellen, welche man ohne Schaden längere Zeit der Feuchtigkeit aussetzen konnte; dadurch war es inbesondere erschwert, z. B. Sandsäcke aus Papiergarn für militärische Zwecke zu verwenden. Man hat bereits versucht, Papiergewebe gegen Wasser beständig zu machen, indem man sie in der bei der Herstellung wasserdichter Textilgewebe üblichen Weise tränkte, z. B. durch Behandlung mit Tonerdeseifen, Wasserglas und Fetten. Abgesehen von den großen Kosten einer derartigen Behandlung, welche ein solches Verfahren nicht wirtschaftlich erscheinen lassen, war jedoch auch das Ergebnis derselben kein befriedigendes, indem die Wasserbeständigkeit in diesen Fällen nur kürzere Zeit andauerte. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß man einen dauernden Schutz von Papier, Papiergeweben usw. gegen den Angriff der Feuchtigkeit erzielt, wenn man das Papier usw. gemäß vorliegender Erfindung mit Wasser aufgeschwemmtem Zement, hydraulischem Kalk und ähnlichen Stoffen behandelt. Die Wirkung dieser Behandlung wird noch unterstützt, wenn man der Tränkungsmasse noch ein Bindemittel, wie Leim, Kasein, Albumin u. dgl. zusetzt, welches z. B. durch Zugabe von Formalin gehärtet wird. Durch den Zusatz der letztgenannten Mittel wird auch ein eventuelles Abstauben der

ausgebrachten Zementmasse von der Faser verhindert. Ausführungsbeispiele: 1. Papiergewebe wird mit einem aus Zement und Wasser bestehenden Brei bestrichen oder auch durch ein derartiges Gemisch ausgeführt. 2. Papiergewebe wird mit folgender Mischung behandelt: In eine Aufschwemmung von 10 kg Zement, 2 kg Leim, in 5 kg Wasser, wobei eine entsprechende Menge Formalin zugefügt wird, wird das Papiergewebe eingebracht, hierauf aufgehängt und getrocknet. Ein solches Gewebe kann leicht zu Sandsäcken verarbeitet werden und behält auch bei längerer Einwirkung von Wasser seine Festigkeit. Man kann die nach dem beschriebenen Verfahren wasserbeständig gemachten Papiergewebe auch noch weiter in der bei Textilgeweben üblichen Weise wasserdicht machen.

Verwendung von Kasein als Bindemittel für Asbestpappe, Papiermaché und Furnierersatz.

I.

Zwecks inniger Verbindung der Asbestfaser zur Herstellung von Asbestpappe hat man bisher Stärke oder Fischleim in größerer Menge verwendet, doch hat es sich gezeigt, daß eine Kaseinlösung bessere Dienste leistet und bei weitem billiger zu stehen kommt.

Die mit einer Kaseinlösung vermischte Asbestmasse wird in einem Holländer zu einem Brei vermahlen.

Sobald der Gesamtstoff im Holländer gut gemahlen ist, wird eine Lösung von Harzseife hinzugefügt, gründlich mit den übrigen Substanzen gemischt, dann eine Lösung von Salizylsäure und Formaldehyd in Wasser und schließlich eine Mischung von 10 kg Graphit in zirka 50 l Wasser hinzugesetzt. Der Graphit erhöht die Feuerfestigkeit und gibt der Pappe ein gummiplattenähnliches Aussehen.

Die nun fertiggestellte, innig durchmischte Masse wird in bekannter Weise mittels Pappen- oder Papiermaschinen zu Pappen, beziehungsweise Papier beliebiger Stärke verarbeitet.

Die Platten werden alsdann gepreßt, an der Luft getrocknet und dann einer Imprägnierung mit einer 2%igen Formaldehydlösung unterworfen. Hierauf werden die Platten wieder getrocknet und sodann durch eine Seifenlösung gezogen und schließlich wieder an der Luft getrocknet. Um Pappe und Papier ein schöneres Aussehen zu geben, können dieselben durch ein Glättwerk geführt werden.

Zur Herstellung von Asbestpappe führt folgender Weg:

Während für die Herstellung von gesponnenem Asbest nur solcher mit langen Fasern verwendet werden kann, gebraucht man zur Fabrikation von Asbestpappe mehr den kurzfaserigen Asbest gewöhnlicherer Qualität. Der vor dem eigentlichen Spinnen des Asbestes durch die Siebmaschinen ausgeschiedene Teil mit kürzeren Fasern wird ebenfalls zur Fabrikation von Asbestpappe verwendet.

Der im Wolf entfaserte Rohasbest gelangt zunächst — geradeso wie der zum Spinnen bestimmte Asbest — in die Siedekästen zum Aufweichen der Fasern. Von hier bringt man den Asbest in den Holländer, welcher ganz ähnlich nach Art der Holländer der Papierfabriken konstruiert ist. In einem viereckigen, länglichen, mit Wasser gefüllten Trog von Holz, Stein oder Eisen rotiert eine mit Stahlschienen besetzte Walze; unterhalb derselben befindet sich ein massiver Block aus Eichenholz, in welchem das Grundwerk, d. h. eine Reihe Messer eingelassen ist. Der innere Raum des Holländertroges wird durch eine, jedoch nur den mittleren Teil der Länge desselben einnehmende Scheidewand in zwei Abteilungen, die Arbeitsseite, wo das Zerkleinern und Zermalmen der Fasern vor sich geht, und die Laufseite getrennt. Die Asbestfasern werden, indem sie durch die Strömung von der Laufseite über den Kropf auf das Grundwerk herabfließen, von diesem und den Stahlmessern der rasch rotierenden Walze zerrissen und zermalmt. Eine über der Walze angebrachte Haube verhütet, daß zerkleinerte Teile durch die Zentrifugalkraft aus dem Troge geschleudert werden. Es ist eine Vorrichtung getroffen, durch welche die Walze dem Grundwerke beliebig näher gestellt werden kann, so daß hiemit eine allmählich fortschreitende,

immer intensiver werdende Zerkleinerung und Zermalmung des Asbestbreies erreicht wird. Im Holländer wird auch gewöhnlich schon das Bindemittel der Asbestpappe — Kasein, Stärke, Gummi u. dgl. — hinzugegeben.

Die weitere Verarbeitung des erhaltenen Asbestbreies ähnelt vollkommen jener des Papierbreies bei der Fabrikation von Maschinenpapier. Man bringt den Asbestbrei auf ein endloses Metalldrahtsieb, welchem eine schüttelnde Bewegung erteilt wird, um das Abfließen des Wassers zu befördern. Alsdann passiert die Asbestpülpe Walzen, welche einen weiteren Teil des Wassers entfernen. Vermittels eines endlosen Bandes wird die Pülpe nun zu einem zweiten Walzenpaare geführt. Nach dem Verlassen desselben enthält die Asbestpappe immer noch reichliche Mengen Wasser. Man schneidet sie in viereckige Stücke, legt dieselben zwischen Zinkplatten und bringt eine Reihe solcher abwechselnden Lagen unter eine starke hydraulische Presse. Alsdann hängt man die Asbestpappe in einem durch Dampfröhren geheizten Trockenraum auf, um das Entfernen des Wassers zu vollenden.

II.

Eine Masse, aus welcher Pappentafeln, die als Furnierersatz dienen, hergestellt werden, besteht beispielsweise aus 500 kg Holzschliff, 40 kg Sulfitstoff, 8 kg Harzleim, 12 kg gemahlenem Bleiweiß, 10 kg Bleiglätte und 20 kg in heißem Wasser gelöstem Alaun. Diese Stoffe werden in einem Holländer üblicher Bauart gründlich gemischt und darauf mit 12 kg Kasein, welches vorher in heißem Wasser verrührt wurde, versetzt. Nach gründlicher Verarbeitung pumpt man die Masse in einen Vorratsbehälter und läßt sie dort etwa 30 Minuten stehen, bis sich eine Schaumschicht auf der Oberfläche gebildet hat. Nachdem diese Schaumschicht entfernt, gibt man die Masse in die Tröge einer gewöhnlichen Rundsieb-Papiermaschine, wo mittels eines oder mehrerer Zylinder in bekannter Weise eine nasse Papierstoffmasse aufgenommen und auf eine bei Papiermaschinen übliche Formatwalze gewickelt wird, bis die gewünschte Stärke der auf-

gewickelten Schicht erreicht ist. Sodann schneidet man die Schicht in üblicher Weise auf und hängt die erhaltenen Pappentafeln in geheizten Trockenkammern in üblicher Weise zum Trocknen auf.

In diesen Trockenkammern muß jeder lebhaftere Luftzug vermieden werden, damit die Trocknung langsam vor sich gehe.

Die mit Dampf gespeisten Heizröhren werden am Boden der Kammer angeordnet. Wenn aber hierin die Pappentafeln lediglich in der üblichen Weise getrocknet würden, so würde das Erzeugnis den an Furniere zu stellenden Anforderungen nicht genügen. Es muß daher Vorsorge getroffen werden, daß die Pappentafeln zugleich mit der Trocknung hart und biegsam gemacht werden. Zu diesem Zwecke stellt man auf die Heizröhren flache Pfannen, welche mit folgender Masse beschickt werden. Auf den Boden der Pfannen schichtet man etwa 3 kg Bleiglätte und darüber 2 kg Kasein. Hierauf streut man $^1/_2$ kg Natriumkarbonat und bedeckt das Ganze etwa 5 cm hoch mit einer Schicht von Holzmehl, welches mit Schwefelsäure gemischt wird, um die eingefüllten Stoffe zu ersetzen. Das nebst anderen Gasen sich entwickelnde Kohlendioxyd füllt die geschlossenen Trockenkammern an und schützt die darin hängenden Pappentafeln vor Oxydation.

Man läßt diese Einwirkung bei etwa 120° C Wärme ungefähr 24 Stunden dauern, wonach die Pappentafeln die gewünschte Härte und Biegsamkeit erlangt haben. Man nimmt sie jetzt aus der Trockenkammer, beschneidet die Ränder, bespritzt diejenigen Stellen, wo sich Blasen gebildet haben mit Wasser und setzt sie dem Druck einer hydraulischen Presse aus, bis sie wieder völlig glatt sind.

Darauf läßt man die Tafeln zwischen heißen Kalanderwalzen hindurchgehen, wobei sie völlig trocknen und bearbeitet sie mit Sandpapier, um ihnen das gewünschte Aussehen und die gewünschte Dicke zu geben. Man kann nun auch den Tafeln einen ein-, zwei-, drei- oder mehrfachen Anstrich von Kasein beigeben und mehrere unter Druck zu einer stärkeren Tafel vereinigen. Nach Trocknung der Leimanstriche und nach-

dem man die Tafeln in die gewünschte Form gebogen hat, erfolgt die bei Holzfurnieren übliche Behandlung mit Firnis, Farbanstrichen usw.

III.

Zur Herstellung von Papiermaché verwendet man eine Masse, welche folgende Bestandteile enthält:

10 Teile gebleichtes Papiermehl,
20 „ Kaolin,
10 „ Zinkweiß und
50 „ Kasein, wasserlöslich.

Das Kasein muß aber mit gerbstoffsauren Salzen versetzt sein, da das Material der Feuchtigkeit nicht widersteht. Für Elfenbeinmaché hat man indes meist Phenolharzlösungen als Bindemittel angewandt und hiebei stets befriedigende Resultate erzielt.

IV.

Für die Herstellung verschiedenartig geformter Gefäße aus Papier bringt man gut geleimtes Papier in Bogen oder endlosen Bahnen zunächst in Form von Pappe. Das zu verwendende Papier besteht etwa aus

10 Teilen Hadernstoff,
40 „ Strohstoff,
50 „ braunem Holzstoff.

Die Imprägnierung des Papieres geschieht mit Kaseinlösung, um dieses undurchlässig zu machen und gleichzeitig die einzelnen Papierblätter miteinander zu verbinden. Man bestreicht das Papier auf beiden Seiten mit der bekannten Auflösung von Kasein in Ammoniak (Salmiakgeist), legt die Bogen aufeinander und bringt sie sofort in geheizte Formen, wobei die Pappe durch den Druck einer Stanzpresse die Form jener Schalen annimmt, welche für den jeweiligen Zweck erforderlich ist.

Die Formen bestehen aus zwei Hälften; bei einer Flasche z. B. trägt die Schale oben einen zum Aufnehmen des Verschlusses dienenden Ansatz mit dem Hals und unten den Teil, auf welchem die Flasche ruht. Die Stanzenform wird vor dem Einbringen der Papierbogen gelinde angewärmt, wodurch

die Kaseinlösung tiefer in die Poren des Papieres eindringt und gleichzeitig eine raschere Verflüchtigung des Ammoniaks bewirkt wird. Nach einiger Zeit ist die Papiermasse erstarrt und es kann nun die fertige Halbflasche sofort herausgehoben werden, um an der Luft gänzlich auszutrocknen. Derartige Gefäßhälften werden dann an den zusammengehörigen Rändern abgeschrägt, zusammengesetzt, mit Kaseinleim zusammengeklebt und schließlich noch innen und außen mit einem dünnen Kaseinüberzug versehen.

Eine für die Herstellung von Papierüberzug und für andere Zwecke geeignete Kaseinlösung wird dargestellt durch Vermischen von Kasein, welches durch Salzsäure ausgefällt worden ist, mit 10 bis 15% seines Gewichtes Natriumphosphat, am besten Trinatriumphosphat und 1 bis 3 Gewichtsteile Wasser auf je 1 Gewichtsteil Kasein.

Zur Herstellung eines geeigneten Kaseinleimes verfährt man in folgender Weise:

Man verkocht 25 Teile technisches Kaseinpulver mit Wasser gut auf dem Wasserbad und läßt die Masse erkalten. Alsdann setzt man 16 Teile Salmiakgeist (spez. Gew. 0·920) zu, läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, gießt durch ein Sieb und verdünnt auf 5° Bé oder man verkocht 25 Teile technisches Kaseinpulver, rührt 12 Teile Boraxpulver hinzu und erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist.

Die Verwendung des Kaseins in der Lichtbildkunst.

In der Lichtbildkunst kommt Kasein sowohl für die Herstellung photographischer Papiere als auch in Form dünner Platten an Stelle von Glas u. dgl. in Betracht. Schon vor längerer Zeit äußerte sich Dr. Otto Ruß („Eders Jahrbuch für Photographie“) über den Gebrauch von Kasein als Bindemittel in photographischen Schichten folgendermaßen:

Wenn wir uns vergegenwärtigen, welchen integrierenden Faktor das Bindemittel bei photographischen Schichten über-

haupt, speziell bei Auskopierpapieren mit Chlorsilber bei Gegenwart von Silbersalzen organischer Säuren darstellt, in welch hohem Maße dasselbe die Impression, den Charakter des photographischen Bildes beeinflußt, so dürfen wir im Streben nach stetiger Vervollkommnung der Hilfsmittel zur Herstellung photographischer Bilder den Versuch, weitere Stoffe als Bindemittel für photographische Zwecke verwendbar zu machen, zum mindesten nicht als nutzlose Arbeit betrachten. Mit den bereits bekannten Bindemitteln Albumin, Gelatine, Kollodium, Pflanzeneiweiß, Algengallerten, Harze, Stärke, die alle Ansprüche erfüllen und ausreichendes Material zur Erzielung aller durch die künstlerische Individualität des denkenden Photographen bedingte Effekte bieten, können weitere Stoffe als Bindemittel die Anzahl der künstlerischen Ausdrucksmittel, sowie die technischen Vorteile in der Photographie noch vermehren.

Unter den kolloidalen, amorphen Körpern, deren Löslichkeitsverhältnisse und übrige physikalische und chemische Eigenschaften die Vorbedingungen für die Brauchbarkeit aufweisen, steht fast in erster Linie das Kasein, doch sind lange Zeit Versuche ohne nennenswerte Erfolge geblieben, weil es nicht gelang, Fehler so zu beseitigen, daß die Vorteile solcher Schichten zur Geltung kommen konnten.

Ausnahmslos wurde davon ausgegangen, Kasein durch Alkalien zur Lösung zu bringen und mit dieser Lösung, der in Form von Chloriden das zur Bildung von Chlorsilber nötige Chlor einverleibt wurde, Papier zu überziehen, welches dann durch Behandlung mit Silbernitratlösung empfindlich gemacht werden sollte. Diese Versuche lehnten sich direkt an den Albuminprozeß an, in der irrigen Ansicht, Kasein als „Eiweißkörper“ verhalte sich analog dem Hühnereiweiß.

Versuche ergaben aber, daß es unmöglich ist, auf dem angeführten Wege praktisch brauchbare Papiere zu erhalten. In die Versuchsreihen wurden ebensowohl kaustische (Natriumhydrat, Kalihydrat, Ammoniak), wie kohlensaure (Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat) einbezogen, das Kasein in Wasser angerührt und durch Zufügen der Alkalilösung in Lösung gebracht. Die Lösungen wurden jeweils mit Kochsalz

oder Chlorammonium versetzt und filtriert, so daß damit Papiere, rohe wie barytierte, in gleichmäßig glänzend eintrocknender Schicht begossen werden konnten, wobei Geschmeidigkeit der Schichten durch Glyzerin zu der Kaseinlösung leicht erzielbar war. Die trockenen Papiere wurden sowohl durch neutrale, wie Zitronensäure enthaltende Silberbäder gesilbert, aber so mannigfach die Versuchsbedingungen auch variiert, ließen sich nur Papiere erhalten, die mit Albuminpapier große Ähnlichkeit aufwiesen, jedoch Schichten besaßen, die oft schon in den Goldbädern, stets aber im Fixierbad oder in den Waschwässern erweicht wurden oder sich sogar vollkommen auflösten, was sich allerdings durch die Einschaltung eines Alaunbades vor dem Fixierbade vermeiden ließ. Einigermaßen brauchbare Resultate lieferten Kaseinlösungen, denen Formaldehyd als Härtungsmittel zugesetzt worden war, indem diese Papiere sich wenigstens sicher tonen, fixieren und waschen ließen. Die sämtlichen erhaltenen Papiere entsprechen in ihrem Charakter dem Albuminpapier, ohne vor diesem Vorteile voraus zu haben; die gesilberten Papiere, auch vermittels saurer Silberbäder, zeigten eine sehr geringe Haltbarkeit, was bei der Gegenwart des reduzierenden Formaldehyds schließlich nicht verwundern darf. Die erfolglosen Versuche, denen sich noch weitere mit Gemische von Kaseinlösungen mit Gelatine, Kaseinlösungen in organischen Basen, in organischen Säuren, anschlossen, hatten als einziges Ergebnis, daß sich stets großflockiges Kaseinsilber ausschied, das auch auf mechanischem Wege nicht genügend fein verteilt erhalten werden konnte und es mag vielleicht mit technischen Kniffen, die von den bekannten Operationsmethoden wesentlich abweichen, gelingen, einmal ein brauchbares Produkt zu erhalten.

Das chemische Verhalten des Kaseins liefert leicht eine Erklärung für die eben angeführten Verhältnisse. Kasein kann als zweibasische Säure wie als Base aufgefaßt werden, indem es selbst in Wasser, Alkohol, Äther, Azeton und den bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist und mit Metallen sowohl wie mit Säuren Salze liefert. Die Kaseinsalze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, während Schwermetallsalze, wie Eisen-,

Kupfer-, Silbersalze usw. als unlösliche, flockige, amorphe Niederschläge aus den Lösungen der Alkalisalze ausfällen.

Die Zweibasizität des Kaseins erhellt schon aus der Erscheinung, daß, wenn in Wasser angerührtes Kasein langsam und vorsichtig mit Alkalilösung versetzt wird, das Kasein in Lösung geht, wobei die Lösung sauer reagiert, und daß auf weiteren Alkalizusatz nach Eintritt der Neutralität noch eine ziemliche Menge Alkalilösung zugesetzt werden kann, bevor solches im Überschuß auftritt, also am Eintritte alkalischer Reaktion nachgewiesen werden kann.

Als zweibasisches Salz wird also die Kaseinalkaliverbindung mit Silbernitrat normal unter Bildung von Kaseinsilber (vermutlich mit zwei Atomen Silber) und Alkalinitrat reagieren, und zwar wird dies stets eintreten, nach welcher Methode man auch Kasein mit Alkalien in Lösung bringt. Kaseinsilber ist aber durchaus nicht so stabil wie Silberalbuminat, indem die aus Kaseinsilber bestehenden Bilder sich z. B. in Fixiernatron lösen.

Anderseits löst sich Kasein in verdünnten Säuren, aus denen es durch Neutralisation mit Alkalien unverändert gefällt werden kann.

Kasein in freier Form wird in schwach sauren Lösungen nicht nur durch Alkalien, sondern auch durch eine große Zahl von Metallsalzen, z. B. Alkalichloriden, Alkalisulfaten, Alkalinitraten, zahlreichen Schwermetallsalzen usw. gefällt, und diese eigentümliche Reaktion schien den Weg zu eröffnen, um Kasein als solches als Bindemittel für photographische Schichten verwendbar zu machen.

Tatsächlich war es auch möglich auf folgendem Wege: Kasein in Wasser angerührt und mit einer verdünnten Säure, z. B. einer Zitronensäurelösung, in Lösung gebracht unter gelindem Erwärmen, liefert eine gelatinöse, klare Masse, die in der Kälte zu einer Gallerte erstarrt, sich physikalisch durchaus wie Gelatine verhält, und es bereitet nicht die geringste Schwierigkeit, mit der warmen Lösung Papier gleichmäßig zu überziehen. Der Überzug erstarrt alsbald und trocknet zu einer glänzenden löslichen Schicht ein. Durch Schwimmenlassen oder Baden des

Papieres in einer Lösung eines der angeführten Salze, beispielsweise in einer Kochsalz- oder Chlorammoniumlösung, wird die Kaseinschicht in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich, ohne dabei die von photographischen Schichten verlangte Permeabilität für wässerige Lösungen zu verlieren. Bei dieser Operation wird, sobald ein Chlorid zur Fixierung verwendet wurde, der Schicht das zur späteren Bildung von Chlorsilber nötige Chlorid, ohne daß dabei die Zitronensäure eliminiert wird, inkorporiert. Es ist natürlich leicht möglich, durch geeignete Wahl der Konzentration vermittels der Chloridlösung beliebige Mengen von Chlorid der Schicht einzuverleiben, da wie eben angedeutet, die in der Schicht ursprünglich vorhandene Zitronensäure gleichfalls festgehalten, respektive nur zum kleinsten Teile durch die Chloridlösung aus der Schicht ausgewaschen wird, so kann auf diesem Wege jedes beliebige relative Verhältnis von Chlorid- und Zitronensäuregehalt der Schicht innegehalten werden. Die derart präparierten Papiere sind nach dem Trocknen natürlich vollkommen haltbar. Um sie empfindlicher zu machen, sensibilisiert man sie, wie Albuminpapier, auf neutralem oder schwach saurem Silberbad. Bei dieser Sensibilisierung handelt es sich wohl um einen anderen Vorgang, als beispielsweise bei der Sensibilisierung von Albuminpapier oder von vermittels Kaseinalkalilösungen hergestellten Papieren. Es ist nicht gut denkbar, daß unlösliches, freies Kasein und Silbernitrat unter Bildung von Kaseinsilber und Salpetersäure reagieren und das Verhalten des fertigen Papieres, sowie die Versuche im Reagenzglase sprechen sehr dafür, daß diese Reaktion nicht eintritt. Es reagiert vielmehr das Silbernitrat auf Chlorid und Zitronensäure allein, indem in der Kaseinschicht Chlorsilber neben Silberzitrat entsteht, während die Kaseinschicht als solche sich chemisch nicht ändert. Das ganze Verhalten einer solchen Schicht spricht die rein chemisch sehr schwer zu beweisende Annahme, daß Kasein wie Kaseinsilber unlöslich sind; denn während die vermittels Kaseinalkalien, also aus Kaseinsilber, entstanden aus Kasein, Alkali und Silbernitrat, bestehenden Schichten sich beim Fixieren des Bildes in Thio-

sulfat usw. lösen, bleiben die beschriebenen Schichten vollkommen intakt und zäh. Die typische Kopierfarbe des Kaseinsilbers (purpurbraun) konnte nie beobachtet werden, sondern es zeigten die Bilder im Gegenteil die bei Gelatine- oder Kollodion-Chlorsilberpapieren bekannten purpurblauen oder purpurroten Färbungen, und auch der Bildcharakter ähnelt viel mehr dem eines Gelatinepapieres als dem eines Albuminpapieres. Kaseinalkaliverbindung und wasserlösliches Hühnereiweiß des Albuminpapieres dagegen reagieren mit Silbernitrat unter Bildung von Silberalbuminat, respektive Kaseinat.

Es ist auf diesem Wege also gelungen, Kasein als Bindemittel für photographische Schichten zu verwenden, indem eine Schicht aus freiem Kasein vorhanden ist, der die bildgebenden Substanzen, Chlorsilber und Silberzitrat, eingelagert sind.

Sicherlich dürfte der gefundene Weg nicht allein auf Chlorsilberauskopierpapiere anwendbar sein, sondern sich wahrscheinlich auf zahlreiche andere Verfahren anwenden lassen.

Würde man als Fällungsmittel des Kaseins Jodide anwenden, so dürften beim Silbern im sauren Bade physikalisch entwickelbare Jodsilberschichten resultieren, und mit Bromiden würden Bromsilberschichten resultieren.

In Wasser eingerührtes Kasein wird durch Zusatz irgend einer verdünnten Säure bei mäßigem Erwärmen in Lösung gebracht, wobei eine hyaline, gelatinöse Lösung entsteht. Mit dieser Lösung wird eine Glasplatte, Zelluloidfolie, Papier o. dgl. warm überzogen, worauf die Schicht beim Abkühlen erstarrt und hochglänzend eintrocknet. Die getrocknete, vorerst noch leicht in Wasser lösliche Schicht wird nun durch Baden oder Schwimmenlassen auf einer Lösung eines beliebigen Halogenmetalles unlöslich gemacht, wobei eine zur Bildung von Halogensilber genügende Menge Haloidsalz sich der Kaseinschicht inkorporiert. Man kann hiebei Chloride, Bromide oder Jodide oder Gemische dieser verwenden. Die resultierende Schicht ist zäh wie Leder, durchdringlich für Flüssigkeiten und kann durch Zusatz von Glyzerin beliebig geschmeidig erhalten werden. Durch Behandlung mit einer neutralen oder schwach sauren Silbernitratlösung wird die Schicht licht-

empfindlich gemacht, indem das Silbernitrat sich mit dem der Schicht inkorporierten Halogenmetall in Halogensilber umsetzt. Je nachdem man die Kaseinlösung mit Chloriden oder Bromiden fixiert hat, erhält man wenig empfindliche, auskopierbare Chlorsilber-Kaseinschichten oder hochempfindliche, entwickelbare Bromsilber-Kaseinschichten. Das Verfahren, welches sich besonders gut zur Herstellung der Silberauskopierpapiere eignet, ist patentiert.

Die auf diesem Wege hergestellten Chlorsilberauskopierpapiere, zweckmäßig auf Barytpapier präpariert, zeigen mehrere wertvolle Eigenschaften, welche geeignet sind, sie in der Praxis eine Lücke ausfüllen zu lassen.

Sie kopieren ziemlich rasch in angenehmen Tönen und lassen sich leicht im Rhodanbade tonen, wobei sie warme, reine, von Doppeltönungen freie Töne liefern; ebenso sind neutrale Tonfixierbäder zum Tonen gut verwendbar. Die Schicht bleibt selbst in warmem Wasser zäh und lederartig, ohne zu erweichen, und ist vollkommen geschmeidig, so daß die Bilder flach in den Bädern liegen. Die fertigen Bilder zeigen eine bemerkenswerte Resistenz gegen mechanische Einwirkungen, wie Kratzen, Reiben, Scheuern rc., ebenso ist ihre Lichtempfindlichkeit eine durchaus gute. Die fertigen Bilder sind von weicher, zarter Modulation, etwas zarter und besser definiert als Albuminbilder, ohne die Härten der Bilder auf Gelatine- oder Zelloidinemulsionspapieren aufzuweisen. Das Kaseinpapier verbindet also mit der Weichheit in der Bildwirkung und der Geschmeidigkeit des Albuminpapieres die Haltbarkeit und bessere Definition in den Details, sowie den reichlichen Spielraum in den Tonungsmethoden der Zelloidin- und Gelatineemulsionspapiere, ohne zugleich deren leichte Verletzlichkeit und Subtilität gegen Temperatureinflüsse im nassen wie im trockenen Zustande zu besitzen.

Wenn es auch nicht gelingen sollte, die auf dem beschriebenen Wege hergestellten Papiere in die Praxis einzuführen, so dürften wir mit Vorstehendem doch einen Weg gewiesen haben, wie der leichtest zugängliche Eiweißkörper, das Kasein, als Bindemittel für die Zwecke der Photographie verwendbar zu machen ist.

Verwendung von Kasein in der Seifenfabrikation.

Wie der Zusatz von Kuhmilch bei den Milchseifen eine Verbesserung derselben bedingen soll, so ist es auch im gewissen Sinne bei den Toiletteseifen mit dem Kasein der Fall. Es hat sich insbesondere gezeigt, daß kaseinhaltige Toiletteseifen vorzüglich haltbar sind, und daß die Kaseinverbindung auch sehr vorteilhaft auf das Parfüm einwirkt, indem sie dasselbe besser zum Vorschein bringt und anderseits etwas fixiert. Zudem sind eiweißhaltige Waschwässer auch für die Haut vorteilhaft, so daß die Verwendung des Kaseins sehr empfehlenswert erscheint.

Da das Kasein im Wasser unlöslich ist, muß es erst hiezu vorbereitet werden, was durch seine Kombinierung mit Alkalien, wie Borax, kalzinierter Soda, doppeltkohlensaurem Natron oder auch Natronlauge geschehen kann.

Wo der Seifenindustrie genügend wasserhaltiges Kasein zur Verfügung steht, dort ist dessen Verarbeitung eine ziemlich einfache. Dasselbe wird in einen mit Rührwerk versehenen Kessel gebracht und unter kräftigem Umrühren durch eine der eingangs genannten Alkaliverbindungen gelöst, worauf man es der fertigen Seife zusetzt.

Um das trockene Kasein des Handels für die genannten Zwecke verwendbar zu machen, muß es mit Wasser zusammengebracht werden, in dem die jeweiligen Alkalien sich bereits in Lösung befinden. Kasein bindet große Mengen Wasser, und hierauf begründet sich auch zunächst seine Verwendung zur Verbilligung des Seifenkörpers. Für Kernseifen mag dies in weiterem Umfange gelten als für Toiletteseifen, besonders noch, wenn mit der Gießmaschine System Schnetzer oder mit der Klumppschen Patentkühlpresse gearbeitet werden kann. Bei Toiletteseifen, d. h. Grundseifen, die für pilierte Seifen hergestellt werden, trocknet jedoch im Trockenapparat ein so großer Prozentsatz wieder aus, daß das rechnerische Resultat auf zirka 33% zusammenschrumpft, was jedoch immerhin noch recht beachtenswert ist, auch in Anbetracht der sonstigen Vorzüge, welche die Verwendung von Kasein bietet.

Zwecks Verarbeitung zu Seifen bringt man das Kasein mit der wässerigen Lösung der Alkalien durch innige Mischung zusammen. Die entstehende, etwas klebrige Masse darf jedoch nicht alkalisch werden und auf Phenolphthaleinlösung keineswegs reagieren; trotzdem muß jedoch alles Kasein gelöst sein. Schon bei diesem Lösungsprozeß wird man eine starke Entwicklung von Ammoniak bemerken, welche sich bei Einfügen der Masse in die heiße Seife noch vergrößert. Auch die Entwicklung von Kohlensäure läßt die mit der Masse vermischte heiße Seife schnell steigen, und es ist daher Vorsicht geboten, damit die Mischung nicht aus dem Kessel tritt.

Einen weiteren Vorzug haben die mit Kasein verarbeiteten Seifen, daß sie von großer Schaumkraft sind, was besonders bei Rasierseifen sehr wünschenswert erscheint.

Nach alldem ist es, wie H. Antony in der „Seifensieder-Zeitung" und „Revue über die Harz-, Fett- und Ölindustrie" bemerkt, jedem Seifensieder nur zu empfehlen, Versuche mit Kasein zu machen, und es dürfte wohl gar mancher dabei Vorteile für seinen Betrieb finden.

I.

Eine kaseinhaltige Seife wird aus Rindertalg und Olivenöl durch Verseifen mit einem Gemische von Natron und Kalilauge erhalten. Nach dem Aussalzen mit Kalziumchlorid wird der Seife Kasein einverleibt und die Seife bis zu 7% überfettet.

Verwendung von Kasein für kosmetische Zwecke.

Über die Verwendung von Kasein zur Herstellung von Hautcremes wird in der „Seifensieder-Zeitung", Augsburg, 1911, folgendes ausgeführt:

Kasein, welches häufig als Grundlage für fettfreie Hautcremes dient, bildet in frisch gefälltem Zustand eine weiche Masse, die sich unschwer in die Haut verreiben läßt. Einige Handelssorten des Kaseins sind als Grundlage für Hautcremes ungeeignet. Zur Herstellung eines für die Hautcreme-

erzeugung geeigneten Kaseins ist die nachstehend beschriebene Methode empfehlenswert: Man erwärmt die Milch auf etwa 49° C, gibt auf je 500 cm³ 50 g Bittersalz in Form einer warmen, gesättigten Lösung zu und stellt das Ganze etwa 1 Stunde beiseite. Nun erwärmt man auf 55° C oder etwas höher, fügt 5 g Alaun, in heißem Wasser gelöst, hinzu und erwärmt nötigenfalls weiter, bis sich das Kasein vollständig abgeschieden hat. Es empfiehlt sich nicht, hiebei die Temperatur über 62° C zu steigern, überhaupt ist dieses Verfahren das einzige, welches bei so hoher Temperatur noch ein weiches Kasein liefert. Der Niederschlag wird dann mehrfach mit Wasser ausgewaschen und abgepreßt. Das erhaltene Kasein wird noch feucht verwendet. Darauf wird die Karminlösung, das Parfüm und die Borsäure und zuletzt die geschmolzene Kakaobutter zugefügt.

Kasein	840 g
Borsäure	88 g
Kakaobutter	44 g
Karminlösung, Parfüm	nach Bedarf.

Diese Cremes haben die Neigung, in den Packungen einzuschrumpfen, wenn sie nicht luftdicht schließen. Um dieses Eintrocknen zu verhüten, empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Kakaobutter.

Eine weitere gleichfalls empfehlenswerte Methode zur Herstellung einer kaseinhaltigen Hautcreme ist folgende:

Man erwärmt etwa 4 l Milch auf zirka 76° C, gleichzeitig löst man 28 g Alaun in 470 cm³ heißem Wasser und fügt diese Lösung unter beständigem Rühren zur Milch zu. Man setzt das Erwärmen und Rühren fort, bis die Fällung vollständig ist. Nun läßt man die Mischung erkalten, gießt die überstehende klare Flüssigkeit ab, fügt zu dem Niederschlag zirka 4 l Wasser und zerrührt damit den Brei so gut wie möglich. Hat sich das Kasein nach längerem Stehen wieder abgesetzt, so gießt man das Wasser möglichst vollständig ab, sammelt den Niederschlag auf einem Quarkseiher, quetscht das Wasser möglichst vollständig heraus und trocknet das Kasein ohne Anwendung künstlicher Wärme zwischen Fließpapier.

Darauf wird das Kasein in einer geräumigen Reibschale mit 84 g Glyzerin, in dem vorher 5 g Borsäure gelöst wurde, so lange verrieben, bis es vollkommen weich und geschmeidig ist. Nach 6stündigem Stehen wird das Wasser, das sich abgeschieden hat, abgegossen, 1 g Bittermandelöl, 0·5 g Rosengeraniumöl und die Karminlösung unterknetet und, falls es die richtige Konsistenz erfordert, noch etwas Glyzerin zugefügt.

Verwendung von Kasein in der Lederindustrie.

I.

Zur Präparierung des Spaltleders zwecks Herstellung von Lederimitationen wird die Imprägnierung mit einer Kaseinlösung und Karragheenmoosabkochung in Vorschlag gebracht. Nachdem die Spalten mit einem beliebigen Färbstoff gefärbt sind, trägt man zunächst die Kaseinlösung auf, welche ebenfalls mit einer der Nuance des Leders entsprechenden Farbe gefärbt ist. Die Kaseinlösung bereitet man in der Weise, indem man Kasein zunächst mit wenig Wasser zu einem Brei anrührt und etwa ein Zehntelteil der Kaseinmenge an Borax oder Ammoniak zufügt. In dem Maße, wie die Aufquellung fortschreitet, fügt man Wasser hinzu, damit der Brei nicht zu dick wird. Schließlich wird vor Gebrauch mit Wasser entsprechend verdünnt und gefärbt. Ist das Leder mit der Kaseinlösung behandelt, so wird zumeist abgelüftet, plattiert und getrocknet.

Dann wird mit Formaldehydlösung leicht befeuchtet und gleich darauf eine reine Karragheenmooslösung aufgetragen. Die Moosabkochung wird mit entsprechenden Säurefarbstoffen angefärbt und kalt angewendet. Wenn dieser Anstrich getrocknet ist, läßt man noch einen zweiten Anstrich mit gefärbter Gelatinlösung folgen, trocknet wieder und preßt sodann mit einer der bekannten Narbenpressen ein beliebiges Narbenmuster auf. Je nach Bedürfnis vollendet ein leichter Überstrich von Schellack, in Spiritus gelöst, oder ein Wachsglanz die Zurichtung.

II.

Eine farblose Glasur für schwarzes und farbiges Chevreauxleder, wie sie in Schuhfabriken vielfach verwendet wird, erreicht man nach folgendem Verfahren:

10 bis 12 kg Borax werden in 100 kg kochendem Wasser gelöst, 100 kg Quark zugegeben und die Masse auf zirka 80° C erwärmt. Direktes Feuer ist hier unbedingt zu vermeiden und die Operation möglichst in einem emaillierten Kessel vorzunehmen.

III.

Als wasserbeständige Appretur wird ein Kaseinpräparat bezeichnet, welches auf folgende Weise bereitet wird.

In 50 kg heißem Wasser werden
3 kg 98 bis 99%ige Ammoniaksoda gelöst, anderseits rührt man in
40 kg kaltes Wasser
10 kg alkalilösliches Kasein ein; diese klumpenfreie Mischung trägt man in die Sodalösung ein und hält das Ganze etwa eine halbe Stunde auf 90° C, bis sich das Kasein darin vollständig gelöst hat.

Anderseits löst man 1 kg Nigrosin in 9 kg heißem Wasser auf, setzt diese Lösung sowie
5 kg Glykose und
1 kg Glyzerin
der Kaseinlösung zu und rührt tüchtig durch, bis die Masse kalt geworden ist. („Seifensieder-Zeitung", Augsburg, 1912.)

IV.

Zur Herstellung schwarzer Lederappretur für Spaltleder und fette Ledersorten wird, aus gleicher Quelle stammend, folgende Vorschrift gegeben:

1 kg alkalilösliches Kasein wird mit
½ kg Borax in
20 kg heißem Wasser gelöst;

anderseits löst man:

14 kg Rubinschellack,
5 kg Borax,
50 kg Wasser; nachdem diese Lösung etwa bis 60° C abgekühlt ist, werden noch
10 kg Nigrosinlösung 1:10 und
4 kg Türkischrotöl, 30%ig, zugesetzt.

V.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung einer Lederappretur lautet:

In 60 kg heißem Wasser werden
2 kg Weinsäure gelöst; anderseits werden in
40 kg warmem Wasser
10 kg Kasein verrührt, mit
10 kg Salmiakgeist versetzt und unter Umrühren das Lösen des Kaseins abgewartet. Diese Kaseinlösung wird in die Weinsäurelösung eingerührt, eventuell noch etwas Salmiakgeist zugegeben und endlich mit
10 kg Nigrosinlösung (1:10),
4 kg Glykose,
2 kg neutralem 50%igem Türkischrot vermischt.

VI.

Das Verfahren zur Herstellung eines Extraktes für Lederappretur wird gemäß „Seifensieder-Zeitung" wie folgt ausgeführt:

In einem emaillierten Kessel werden 250 l siedendem Wasser 10 kg festes Ätzkali oder 20 bis 25%ige Ätzkalilauge und 50 kg gemahlener weicher Manilakopal eingetragen. Man läßt das Ganze etwa 1 Stunde kochen, bis eine fast vollständige Lösung des Kopals eingetreten ist. Zu bemerken ist hiebei, daß die Lösung selten eine vollständige sein wird, da der spritlösliche Manilakopal stets Anteile von anderen Kopalsorten sowie Verunreinigungen enthält, die nicht löslich sind, weshalb ein längeres Warten auf Lösung solcher Verunreinigungen ein Nachdunkeln der Lösung und eine zwecklose Ver-

zögerung zur Folge hätte. Die Kopallösung wird hierauf durch ein engmaschiges Metallsieb oder schüttere Leinwand koliert und bis zur stark dickflüssigen Konsistenz eingedampft.

Man läßt die sirupdicke Kopalseife halb abkühlen und setzt ihr folgende Kaseinlösungen zu: 1 kg Kasein wird in 8 l lauwarmem Wasser aufgeschwemmt und durch $^1/_2$ kg Salmiakgeist zur Lösung gebracht. Nach tüchtigem Durchrühren wird die Masse auf flache Blechformen zu etwa 3 bis 6 mm Dicke ausgegossen und dann in einer Trockenkammer bei 70 bis 80° C vollständig getrocknet. Eine leichte Einölung der Pfannen bewirkt ein leichteres Abblättern des Trockengutes. Dieses stellt ein licht gelbbraunes, dem Blätterschellack dem Aussehen nach ähnliches Produkt dar, welches, falls die Kopalseife ganz neutral war, unter Zuhilfenahme von Borax oder Salmiakgeist in Wasser löslich ist. Andernfalls, bei gewisser Alkalität der Kopalseife, löst es sich in warmem Wasser mit Leichtigkeit auf. Diese trockene Kopalseife kann zur Herstellung von billigen Wasserlacken sowie als Schellackersatz für Lederappretur dienen.

VII.

Zur Herstellung einer Kaltpoliertinte für Schuhsohlen und Absätze ist nach „Seifensieder-Zeitung", Augsburg, erst eine sogenannte Solution nötig, welche in der Weise hergestellt wird, daß man in 60 Teilen heißen Wassers von etwa 70° C 2·5 Teile Borax und 20 Teile Kasein (alkalilöslich) zur Lösung bringt. In einem anderen Kessel löst man in 40 Teilen Wasser 1 Teil Kernseife und 2 Teile Pottasche (90/95), bringt diese Seifenlauge zum Kochen und verteilt darin 8 Teile fein zerstoßener Karnaubawachsrückstände. In die auf diese Weise gebildete Wachsemulsion wird die zuerst angefertigte Kaseinlösung eingerührt. Nach Erkalten der Mischung werden die erforderlichen Erdfarben mit dieser auf einer Trichtermühle vermahlen, bis zur Streichfähigkeit mit der Solution verdünnt und dann noch durch feine Mullgaze filtriert. Zur Konservierung erhält die Mischung vorteilhaft einen Zusatz von 0·5 Teilen Salizylsäure oder 1 Teil Be-naphthol, gelöst in 1 Teil denaturierten Spiritus. Zu Weiß

nimmt man fein gemahlenen weißen Bolus mit Lithopone und versetzt sodann mit der doppelten Menge Solution. Diese Grundfarbe kann nach Belieben mit einer fein gemahlenen reinen Erd- oder Mineralfarbe in Pulverform bis zur Erreichung des gewünschten Tones versetzt werden, wozu in der Regel 10 bis 12% Farbe genügen. So nimmt man z. B. für Gelb einen kräftigen Ocker, den man eventuell noch mit etwas Chromgelb zur Erhöhung der Lebhaftigkeit des Tones versetzen kann, für Braun Umbra, für Rot eine Eisenoxydfarbe (Englischrot, Terra di Sienna, Eisenmennige usw.), für den sehr beliebten rosa Fleischfarbenton eine Mischung von Lithopone mit Zinnober usw. Meist wird dann noch mit etwas Zitronellöl parfümiert.

VIII.

Als Poliertinte eignet sich auch ein nach folgender Vorschrift herstellbares Präparat.

Man löst in 100 l kochendem Wasser 4 kg zu Späne geschnittene Olivenseife auf, trägt dann 2 kg Karnaubawachs ein und kocht etwa ½ Stunde weiter, bis eine grießfreie Lösung entstanden ist, die gleichfalls bis nahe dem Erkalten zu rühren ist. Anderseits löst man in 50 l warmem Wasser 2 kg Ammoniumkarbonat sowie 10 kg Kasein auf und setzt die Lösung der abgekühlten Wachsemulsion zu.

IX.

Aus 12 kg Rubinschellack, 5 kg Borax und 60 kg Wasser wird durch Erhitzen, Erkaltenlassen und Abnahme des auf der Flüssigkeit schwimmenden Wachskuchens sowie nachfolgendes Filtrieren eine Appretur wie gewöhnlich hergestellt, die mit einer Auflösung von 2½ kg alkalibeständigem Nigrosin gefärbt und sodann nochmals filtriert wird. Anderseits bereitet man eine Lösung von 2 kg Kasein, 0·5 kg Borax in 15 l Wasser und setzt sie unter langsamem Umrühren der erstgenannten Lösung hinzu.

X.

Schuhcreme wird auf folgende Weise hergestellt.

4 kg Galipot werden geschmolzen, durch ein Sieb filtriert

und mit 3 kg Wasser, 2 kg Natronlauge von 37° Bé gekocht, bis sich auf der Oberfläche ein Häutchen gebildet hat. Sodann gibt man noch 1 kg Natronlauge von 37° Bé und 50 bis 60 kg warmes Wasser zu. Nun löst man hierin zirka 15 kg Kristallsoda und schüttet unter ständigem Rühren 10 kg gepulvertes Kasein hinzu und erhitzt die Mischung so lange, bis sich das Kasein gelöst hat. Alsdann fügt man 10 kg fettgraues Karnaubawachs hinzu und verkocht das Ganze wieder, bis eine gleichmäßige Flüssigkeit entstanden ist. Man zieht eine kleine Probe heraus und prüft nach dem Erkalten ihre Konsistenz; wenn nötig, setzt man noch Wasser und Anilinfarbe (alkalibeständig) zu.

XI.

Zur Herstellung von Schuhwichse wird folgendes Rezept angeführt:

16 Gewichtsteile Kasein,
6 " kristallisierte Soda werden in
48 Gewichtsteilen Wasser gelöst und zu
145 " Beinschwarz,
75 " Stärkezucker,
12½ " Baumöl,
5 " harzsaurem Eisen zugesetzt.

Dieser Mischung fügt man allenfalls noch
5 Gewichtsteile Eisencyan, gelöst in
1 bis 2 Gewichtsteilen Oxalsäure und
5 " Wasser, hinzu.

Das Ganze wird mittels mechanischer Rührwerke gemischt. Zur Darstellung fester Wichsen sind die festen Bestandteile zu vermehren.

Künstliche Nährpräparate aus Kasein.

Das animalische Eiweiß spielt in der Ernährung des Menschen bekanntlich eine sehr bedeutende Rolle, und es kann als feststehend angenommen werden, daß dem Menschen ein Drittel seines Eiweißbedarfes in der Form von Nahrungsmitteln animalischen Ursprunges dargeboten werden soll. Als

solches kommt vor allem und fast ausschließlich das Fleisch in Betracht und Fleisch ist das einzige Nahrungsmittel animalischen Ursprunges, welches von allen Menschen gern auf die Dauer in solchen Mengen genommen wird, daß der Eiweißbedarf des Körpers gedeckt erscheint, während bei Milch dies durchaus nicht der Fall ist, da sich bei den meisten Personen früher oder später eine Abneigung gegen die Einnahme entsprechend großer Mengen dieses Nahrungsmittels einstellt.

Das Bestreben, ein Ersatzmittel für das nur einer kleinen Minderheit der Bevölkerung in genügender Menge zugängliche tierische Eiweiß zu schaffen, scheint daher begreiflich und es hat sich auch hier die Industrie der Resultate der Forschungen bemächtigt und bringt Präparate auf den Markt, welche mehr oder weniger den Anforderungen genügen wollen. Diese Anforderungen sind: 1. es muß relativ billiger als animalisches Eiweiß sein; 2. es muß geschmack- und geruchlos, von mehlartiger Beschaffenheit und darf höchstens schwach gefärbt sein; 3. es muß frei von Mikroorganismen und unbegrenzt lange Zeit unverändert haltbar sein; 4. es muß vom Organismus in beträchtlicher Menge gut vertragen und entsprechend ausgenützt werden. In erster Linie kommt als Ausgangsstoff für die Herstellung dieser Präparate die Milch wegen des darin enthaltenen Kaseins in Betracht.

Zu ihrer Herstellung wird das Kasein der Milch durch Zusatz von Lab oder Säure abgeschieden. Die Hauptaufgabe ist nun die, das abgeschiedene und durch Waschen sorgfältig gereinigte Kasein wieder in eine lösliche Modifikation überzuführen. Dieser Zweck wird bei den einzelnen Präparaten in verschiedener Weise erreicht.

Im allgemeinen muß hervorgehoben werden, daß die Kaseinpräparate allen übrigen Nährpräparaten, den Extrakten, den Pepton- und Albumosepräparaten, was Ausnutzbarkeit und Nährwert anbelangt, weitaus überlegen sind. Dazu kommt noch das Fehlen stickstoffhaltiger Extraktivstoffe, die absolute Geschmacklosigkeit, die relativ leichte Löslichkeit und schließlich der Umstand, daß sie Proteine in Form von genuinen Proteinen enthalten. Auf Grund aller dieser Eigenschaften muß

man das Auftreten der Kaseinpräparate als einen großen Fortschritt in der Geschichte diätetischer Proteinpräparate bezeichnen.

Nach der Vorschrift Salkowskis wird das Kasein durch Ammoniak in das lösliche Kaseinammonium umgewandelt. Das Kaseinammonium wird von der Firma Maiert & Ebers in Grünau bei Berlin hergestellt und unter der Bezeichnung „Eucasin" in den Handel gebracht.

Röhmann schlug vor, die löslichen Natronsalze des Kaseins zu verwenden. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst am Main stellen ein Kaseinnatrium unter der Bezeichnung „Nutrose" her.

Ferner ist hier die „Sanose" der chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) in Berlin zu erwähnen, ein Präparat, welches ein Gemisch von 80% Kasein und 20% Albumosen darstellt. Die Sanose liefert beim Vermischen mit Wasser eine der Milch ungemein ähnliche Flüssigkeit.

Das Galaktogen wird aus entfetteter Milch durch Zusatz eines patentierten Präparates hergestellt. Das Galaktogen enthält zirka 3·5 bis 4·5% Fett, 70% Eiweiß (in kochendem Wasser nicht gerinnend) und 1·5 bis 2·5% Phosphorsäure, hat einen angenehmen Geschmack und soll gern genommen werden. Gleich den übrigen aus der Milch gewonnenen Präparaten, die anderen Speisen zugesetzt und in dieser Form genossen werden, wird auch das Galaktogen verwendet.

Das Sanatogen wird auf Grund eines patentierten Verfahrens hergestellt, besteht aus 95% Kasein und 5% glyzerinphosphorsaurem Natron und stellt ein Pulver von weißlicher Farbe, geruch- und ziemlich geschmacklos dar. Das Sanatogen wird in gleicher Weise ausgenützt wie Fleischeiweiß. Stoffwechselversuche haben ergeben, daß Sanatogen gut ausgenützt wird.

Plasmon ist ein gelblichweißes Pulver, geruchlos und besitzt einen schwach an süße Milch erinnernden Geschmack. Plasmon enthält 75 bis 80% Eiweiß, 5 bis 7% kohlensaures Natron, 5 bis 10% Fett und Milchzucker. Alle Versuche hinsichtlich der Ausnützbarkeit des Plasmons ergaben

ein günstiges Resultat und es wurde festgestellt, daß es dem Muskelfleisch gleichwertig an Nährwert ist und vorzüglich im Darme resorbiert wird. Man kann es beispielsweise mit der gleichen Menge Zucker vermischen, mit Wasser aufkochen und in dieser Form genießen, auch mit Mehl zu Brot verbacken. Auch ein Zusatz von Plasmonlösungen zu anderen Speisen ist gut möglich. Endlich werden auch Plasmonbiskuits, Plasmonkakao, Plasmonschokolade hergestellt.

Nutrium ist ein aus Kasein, Kochsalz und Milchzucker bestehendes Nährmittel, das nach F. Bimbi ein weißes oder gelbliches, in Wasser unter Bildung milchiger Flocken und saurer Reaktion lösliches Pulver mit 29·1% Stickstoffsubstanz bildet.

Von verschiedenen anderen Nährpräparaten aus Kasein sind nachstehend noch einige genannt:

I.

Kasein wird aus entrahmter Milch durch Salzsäure gefällt, das Produkt getrocknet, zu Pulver vermahlen und mit Mehl, Reis, Grieß, Tapioka, Hafermehl, Arrowroot, Kleber, Zucker u. dgl. vermischt.

II.

Milchkasein wird in feuchtem Zustande mit Trinatriumzitrat, eventuell unter Beifügung von Natriumbikarbonat oder Trinatriumphosphat zerrieben und das Produkt getrocknet.

III.

Milchkasein oder Quark wird aufgelöst und seine Azidität, nach Abschätzung, teilweise neutralisiert. Die resultierende Masse wird nach dem englischen Patente getrocknet, sterilisiert und als Nährmittel verwendet.

IV.

Gefälltes Kasein wird nach Zusatz von Milchzucker der Einwirkung von Kefirfermenten unterworfen, und das Reaktionsprodukt, nach Neutralisation, von Zwiebackpulver u. dgl. aufgesaugt und getrocknet.

Verwendung von Kasein für die Herstellung von Nahrungsmitteln.

I.

Das Rohkasein ist als Brotzusatz empfehlenswert; aber der Verwendung desselben ist bei dem gewöhnlichen Backverfahren eine Grenze gezogen; wird über eine verhältnismäßig geringe Beigabe hinausgegangen, so verliert einmal der Teig an Backfähigkeit, und zweitens findet man den im Käsequark miteingeführten Milchzucker in dem fertigen Gebäck wieder. Diesem z. B. für die Zwecke der Krankenernährung doppelt empfundenen Übelstande hilft das vorliegende Verfahren ab, welches darin besteht, daß einem Gemenge von Mehl, Schrot oder sonstigen Brotunterlagen und rohem Käsequark Peptone oder Albumosen, albumose- oder peptonhaltige Substanzen, Organ- oder Verdauungssäfte, Albuminoide, beziehungsweise deren entsprechende Abkömmlinge, zugesetzt werden.

II.

Zur Gewinnung eines aus Albumin und Kasein bestehenden Produktes für Backzwecke wird nach dem Verfahren von Dr. Bernstein Magermilch erhitzt, das Kasein ausgefällt und durch weitere mechanische Verarbeitung in rahmartigen Zustand überführt.

III.

Schwefelsäurefreies Monokalziumphosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$, welches mit Wasser zur Sirupkonsistenz verrieben wird, und Kasein, welches aus der Milch mittels einer Säure gefällt und durch Auswaschen von Milchzucker, Salzen und löslichen Verunreinigungen befreit ist, werden in geeigneter Weise — z. B. zwischen Mahlsteinen — innig miteinander vermischt. Die halbflüssige, einheitliche Masse wird schließlich bei niederer Temperatur im Vakuum getrocknet und gepulvert.

Ein anderes Patent des Genannten betrifft die Darstellung einer beständigen, nicht hygroskopischen, stark sauren Verbindung des Kaseins mit Phosphorsäure, indem eine wässerige Lösung der Phosphorsäure zunächst mit einem Teil Kasein zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann mit dem Rest

Kasein innig gemischt, getrocknet und gemahlen wird. Die Produkte sollen, namentlich mit gleichen Teilen Natriumbikarbonat gemischt, zu Backzwecken Verwendung finden.

IV.

Zur Bereitung eines kaseinhaltigen Brotes wird nach dem Patente von Ch. A. Heudebech ein Teig aus an Gluten reichem Mehl, Hefe und Wasser hergestellt, den man zwei Stunden treiben läßt. Dann wird ein Gemisch von demselben Mehl, Salz und Kasein am besten in Form von Plasmon darunter gearbeitet und nach erneutem Gären gebacken.

V.

Die Lactowerke Horchheim bei Worms stellen aus Kasein ein neues Produkt her, welches sowohl das Albumin wie das Kasein und das Eigelb in äußerst gleichmäßiger Verteilung enthält. Das Gemisch wird einer mechanischen Verarbeitung unterworfen, wodurch die Verwendung für Backzwecke wesentlich verbessert wird. Die anfänglich erhitzte, dann abgekühlte und mit Eigelb vermischte Magermilch ist der Labwirkung entweder gar nicht oder nur sehr schwach unterworfen, durch einen geringen Zusatz von Säure kann jedoch die volle Wirkung wieder hergestellt werden. Bei der Behandlung mit Lab schließt das Kasein bei der Gerinnung das bereits vorher geronnene Albumin sowie das Eigelb in vollkommen gleichmäßig feiner Verteilung in seine Masse ein, wie dies durch mechanische Vermischung der Substanzen nicht zu erreichen ist. Die nun im Zustand von Käse befindliche Proteinmasse wird dann der erwähnten mechanischen Verarbeitung unterworfen, welche den Zweck hat, die Masse durch Verreiben in einen Zustand von weicher Butter oder sehr dicken Rahm überzuführen. Sie wird verhältnismäßig wenig Molken enthalten und ist für den Gebrauch fertig. Um sie vor dem Verderben zu bewahren, entfernt man das Wasser und verreibt die trockene Masse zu feinem Pulver. Das Eigelb wird durch seine innige Vermischung mit dem Kasein voll-

kommen haltbar gemacht, ohne an seinen Eigenschaften Einbuße zu erleiden. Es wird nicht ranzig, die bekannten Konservierungsmittel des Eigelbes, wie z. B. Borsäure, Salizyl usw. sind überflüssig.

Ein Lacto-Eipulver genanntes Präparat besteht laut amtlicher Prüfung aus folgenden Substanzen:

Wasser	10·78 %
Fett	11·37 %
Stickstoffsubstanz	69·11 %
Kasein	63·61 %
Asche	5·00 %
Gesamtphosphorsäure	1·93 %
Lezithinphosphorsäure	0·35 %
Stärke	nicht vorhanden
Gelber Teerfarbstoff	vorhanden

VI.

Nach W. Halls Patent vom 8. Dezember 1903 mischt man zur Darstellung von synthetischer Milch etwa 10 Teile Natriumbikarbonat, gelöst in Wasser, mit 85 Teilen gewöhnlichem, trockenem Kasein ordentlich durch, mahlt das Gemisch sehr fein, gibt 2 Teile fein gepulvertes Kalziumchlorid hinzu, versetzt danach das Gemisch aus den drei Bestandteilen, und zwar auf je 4½ Teile Kasein mit etwa 5 Teilen gepulvertem Milchzucker sowie 5 Teilen eines Butterfettes und mischt gut durcheinander.

VII.

Um ein beim Kochen mit Wasser nicht gerinnendes, sondern mit demselben emulgierendes Kaseinpräparat darzustellen, wird Kasein mit einer zur Erzeugung einer löslichen Verbindung ungenügenden Menge eines alkalisch reagierenden Salzes gemischt, mit Wasser angefeuchtet und die Mischung sodann bei niederer Temperatur getrocknet. Das erhaltene Produkt bildet beim Kochen mit Wasser eine knollenfreie Emulsion, welche mit Milch große Ähnlichkeit hat. (Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation.)

VIII.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Margarine, welche beim Braten ähnlich wie Butter sich bräunt, schäumt, nicht spritzt und ein angenehmes, butterartiges Aroma entwickeln soll, erscheint beachtenswert und ist von Hartwig Mohr in Bremen geschützt. Die Ausführung desselben zeigt das folgende Beispiel:

Milch, im besonderen Magermilch, wird in bekannter Weise pasteurisiert und mit Säuerung von Rahm Verwendung finden; Temperatur des Gemisches wird auf etwa 32° C gehalten. Durch die Säurebildung scheidet sich das Kasein mit dem in der Magermilch noch vorhandenen Milchfett in zarten Flocken ab. Diese Flocken werden von der Flüssigkeit getrennt ausgepreßt und nun in einem trockenen heißen Raume auf heizbaren Tischen schnell getrocknet. Die so gewonnenen harten Krusten von aromatischem zuckerfreiem Kasein werden auf Kollergängen und mittels Mahl- und Siebmaschinen zu feinstem Pulver verarbeitet. Von diesem Pulver wird etwa ½% der inzwischen in bekannter Weise soweit fertiggestellten, in einer Mischmaschine befindlichen Margarine zugesetzt. Das Pulver wird kurze Zeit mit der Margarine gemischt und dem Gemisch noch auf 100 Pfund 2 l besten pasteurisierten 10%igen Rahms, welcher ebenfalls vorher gesäuert ist, und etwa ¼ l Eigelb, welches vorher durch ein Sieb geschlagen und so von anhängendem Eiweiß und Häuten befreit ist, zugesetzt und untermischt. Das fertige Produkt wird in die Verpackungsgefäße gebracht.

Beim Braten so hergestellter Margarine bleibt das zugesetzte Kasein im Fett, suspendiert und bräunt auch wie Fett, ohne überhitzt — verbrannt — zu werden. Ein Teil des Kaseins bildet zusammen mit dem Eigelb einen dichten Schaum. Die Blasen, welche sich beim Braten infolge der Gegenwart des Wassers entwickeln, sind ähnlich wie bei der Naturbutter, sehr klein. Sowohl aus diesem Grunde als auch wegen des dichten Schaumes wird jedes Spritzen des Fettes verhindert. Außerdem entwickelt das sich bräunende, im Fett suspendierte

Kasein ein sehr angenehmes Butteraroma, im Gegensatze zu anderer Margarine, bei welcher das Fett nicht gebräunt wird und das Kasein einen Bodensatz beim Braten bildet und dadurch leicht zu stark erhitzt wird.

Verschiedene Verwendungszwecke.

I.

(Emulsionsträger.) Die für die Holzkonservierung bisher vorzugsweise benützten Teeröle besitzen an sich keine oder nur geringe viskose Eigenschaften und sind daher nicht imstande Farbpulver zu binden, d. h. farbige Anstrichmittel zu ergeben. Nach vorliegender Erfindung werden die Farbpulver und das Teeröl mit geeigneten Emulsionsträgern in der Weise vereinigt, daß man das Farbpulver gleichzeitig mit dem Öl in kleinen Anteilen in das Emulsionsmittel unter kräftigem Rühren einträgt. Dadurch werden die Farbpulver in eine so feine Verteilung gebracht, daß sie bei der Verdünnung mit Wasser vollkommen emulgiert erscheinen, und daß sie mit Ölen tief in das Holz eindringen, während die durch Verreibung der Pigmente mit der fertigen Emulsion erhaltenen Farben diese Eigenschaft nicht besitzen. Zweckmäßig löst man vorher Harze in den Teerölen auf und verwendet diese Harzlösungen zu der Emulgierung. Man kann aber auch die verwendeten Teeröle direkt verdicken, indem man in phenolhaltigen Teerölen die darin enthaltenen Phenole mit Aldehyden verharzt. Man erreicht dadurch eine größere Viskosität der betreffenden Öle und ein intensives Anhaften an und in dem imprägnierten Holz, eine erhöhte Giftwirkung der Teeröle, erhöhte Beständigkeit gegen atmosphärische, chemische und mechanische Einwirkungen und endlich einen schnellen und gründlichen Zerfall der betreffenden Emulsionen. Als Emulsionsträger eignen sich gemäß D. R. P. Nr. 281.387 besonders gut zähe, leimartige Stoffe, Kasein, Eiweißarten u. dgl. Als Körperfarben können sowohl Mineral- als auch künstliche Farben Anwendung finden; man

kann noch Stoffe zur Erhöhung der Giftwirkung und der Widerstandsfähigkeit zusetzen.

Nach Spalteholz erhält man eine zur Herstellung von wässerigen Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und anverwandten Produkten sowie von rohen Mineralölen geeignete Emulgierungsflüssigkeit, indem man 1 kg Kasein mit 25 kg einer 1- bis 2%igen Kalilauge behandelt; es tritt in diesem Falle eine Ammoniakspaltung ein, wobei sich in verdünnter Säure lösliche und unlösliche eiweißartige Spaltungsprodukte bilden. Diese Produkte können getrennt werden und so in alkalischer Lösung zur Anwendung gelangen oder es kann auch unmittelbar das alkalische Reaktionsgemisch zur Herstellung der zu emulgierenden Produkte verwendet werden.

II.

(Anstrich für Gebinde.) Die Holzfässer zum Lagern und zum Transport von Wein, Bier usw. leiden, leer geworden, durch Schimmel und Ansetzen sonstiger Bakterien, und müssen vor Wiedergebrauch mit kochendem Wasser, Desinfektionsmitteln, wie Kalk usw., gereinigt und hierauf sehr sorgfältig getrocknet werden, bieten aber keine Gewähr, daß die darin befindlichen Flüssigkeiten nicht doch verderben oder wenigstens einen sogenannten Faßgeschmack annehmen. Bei Bierfässern benützt man schon seit langen Jahren einen Pechüberzug, der den Übelstand hat, zu reißen und brüchig zu werden, so daß nicht allein das Bier durch Pechstücke verunreinigt wird, sondern die Bakterien gerade in den Rissen der Pechschicht sich lebhaft entwickeln können. Auch das Auslackieren der Fässer mit spiritußsen Schellacklösungen weist Übelstände auf, welche für manche Zwecke seine Anwendung ausschließen.

Hauptbedingung für die Beschaffenheit der Innenwandungen derartiger Fässer ist, daß der auf denselben angebrachte Überzug fest haftet, in allen in Betracht kommenden Flüssigkeiten unlöslich ist, an diese weder Geruch noch Geschmack abgibt, und eine vollkommen glatte, glasurähnliche Schicht, nicht reißend oder springend, bildet.

In einer Formaldehydkaseinlösung hat man ein Mittel

gefunden, das vollwertigen Ersatz für Pechen, Paraffinieren oder Lackieren von Bier- und Weinfässern bildet.

Die Kaseinschichten werden derart erhalten, daß die Gebinde mit wenig ammoniakalischer Lösung von Kasein (Leimgelatinelösung), der etwas Formaldehyd zugesetzt ist, einige Zeit lang gut ausgeschwenkt und dann abtropfen gelassen werden. Man trocknet hierauf die Gebinde durch Einblasen von warmer Luft gut aus, spült sie mit Formaldehydlösung nach, um die gebildete Kaseinhaut vollständig unlöslich zu machen.

Der absolut dichte Kaseinüberzug verhindert das Entweichen von Kohlensäure, löst sich von den Faßdauben nicht ab und kann, wenn infolge mechanischer Einwirkungen verletzt, durch Bestreichen der schadhaften Stellen mit Kaseinlösung auf einfache Weise wieder ausgebessert werden. Da er ganz unlöslich ist, so sind Geschmacksschädigungen des Bieres durch Aufnahme von Kasein ausgeschlossen.

Formaldehydkasein wirkt antiseptisch, ebenso die aus ihm gewonnenen Beläge, die sich infolgedessen als Konservierungsmittel sowohl für den Inhalt als auch das Daubenmaterial der Gebinde charakterisieren.

Die Kaseinüberzüge sind nicht nur in alkoholischen Flüssigkeiten, wie Bier, Wein ꝛc., unlöslich, sondern auch in Säuren und Alkalien; sie kommen also auch als Innenbelege für solche Gebinde in Betracht, in welchen Flüssigkeiten letztgenannter Art aufbewahrt oder transportiert werden.

III.

(Kunststeinschutzlack.) Man macht in der Kunststeinfabrikation von Kaseinlack Anwendung, indem man die aus poröser Masse hergestellten Gegenstände, Bauverzierungen u. dgl., mit Kaseinlösung bestreicht und nachdem der Geruch von Ammoniak verschwunden ist, in Gerbstofflösung eintaucht oder einige Male mit dieser bestreicht. Die Poren der Kunststeine werden auf diese Weise mit der vorerwähnten lederartigen Masse erfüllt und erlangt der Stein hiedurch große Haltbarkeit. Als wichtig ist hervorzuheben, daß Kunststeine durch diese Behandlung auch gegen Frost widerstandsfähig gemacht werden können, da der Überzug

das Eindringen des Wassers vollständig verhütet. Kunststeine, welche mit Kaseinlösung behandelt werden, lassen sich auch sehr schön mit verschiedenen Teerfarben färben. Man braucht zu diesem Behufe den Stein nur in eine Lösung des betreffenden Teerfarbstoffes — Fuchsinrot, wasserlösliches Blau usw. — zu legen, um ihn nach kurzer Zeit bleibend gefärbt zu erhalten, indem sich der Farbstoff mit dem Kasein zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt.

IV.

(Verdickungsmittel für Mineralöle.) Eine ziemlich eigenartige Verwendung findet hiebei eine Kasein-Formaldehydverbindung. Um ein Mineralöl (Petroleum) zu verdicken, behandelt man es mit Kaseinlösung oder einem Alkalisalze des Kaseins, z. B. Natriumkaseinat. Die erhaltene Verbindung wird nach dem von Helbing und Paßmores unter Patentschutz stehendem Verfahren mit Formaldehyd gehärtet. Das kaseinhaltige und mit Formaldehyd behandelte Produkt ist in Wasser unlöslich. Aus dem Produkte kann aber Petroleum durch Destillation extrahiert werden. Das Produkt besitzt eine dem verwendeten Petroleum ähnliche Farbe, ist aber weniger durchsichtig.

Zum Solufizieren flüchtiger Petroleumprodukte wird folgendes Verfahren von M. J. R. Hatmaker angegeben: Man erwärmt ungefähr 75 Gewichtsteile Wasser, dem man 6 Gewichtsteile Glyzerin hinzufügte, mit 4 Teilen wasserlöslichen Kaseinats — Kaseinnatron — so lange im Wasserbade, bis das Kaseinat völlig aufgelöst ist und gibt alsdann zu der Lösung noch 1 bis 3 Teile Seife hinzu, die man ebenfalls in Lösung gießt. Die noch warme Lösung gießt man dann in ein Gefäß, welches beispielsweise 30 Teile Petroläther oder Benzin enthält und rührt die Mischung lebhaft durch. Es bildet sich bald eine gleichmäßige Emulsion, welche gern an den Wandungen des Gefäßes haften bleibt. In diesem Stadium fügt man eine neue Portion des Petroleumdestillates hinzu, beispielsweise wiederum 30 Teile und fährt fort zu rühren, bis man wiederum eine gleichmäßige emulsierende Masse erhält, die endlich geleeartig wird.

V.

(Lack- und Farbenbeize.) Zur Herstellung einer Lack- und Farbenbeize löst man 3 kg Ätznatron in 10 l Wasser und setzt 1 kg Kasein und 5 kg Kaolin zu.

Zum Gebrauche trägt man die Beize auf und wäscht sie nach 1 bis 2 Stunden samt den Anstrichresten ab.

Um ein längeres Aufbewahren dieser Masse zu ermöglichen, setzt man ihr ½% Karbolsäurelösung und einige Tropfen irgend eines ätherischen Öles zu, z. B. Nelkenöl, Rosmarinöl ꝛc.

VI.

Ein Isolieranstrich besteht aus: 10 Teilen Kasein, 1 Teil Kalkhydrat und 25 Teilen Portlandzement und Natronwasserglaslösung. Die Bestandteile werden breiartig angerührt und hierauf durch Wasserzusatz auf streichfertige Konsistenz gebracht.

VII.

(Salbe.) Zur Herstellung einer trocknenden Salbe wird reines, getrocknetes und zerkleinertes Kasein in wässerigem Ammoniak, das mit gleichem Teile Glyzerin versetzt ist, gelöst, die Lösung bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und mit festen oder flüssigen Fetten (Ölen) emulgiert. Die Salbe, auf die Haut gestrichen, bildet nach kurzer Zeit eine trocknende, elastische, kühlende Decke.

VIII.

(Klärmittel für Leim.) Hewitt in Neuyork hat in Vorschlag gebracht, Leimbrühen in der Weise zu reinigen, daß man ihnen eine eventuelle albuminhaltige Lösung von Kasein zusetzt und letztere unter fleißigem Umrühren des Gemisches durch Neutralisieren eventuell unter gleichzeitigem Erhitzen zum Gerinnen bringt. Das ausscheidende Kasein verbindet sich mit den Verunreinigungen des Leims und schlägt sie nieder. Die Lösung wird alsdann mit schwefliger Säure oder hydroschwefliger Säure gebleicht.

IX.

(Perlmutterimitation.) Zur Bildung einer Schicht für Perlmutterimitation wird eine Lösung von Nitrozellulose in Alkohol und Äther verwendet, welcher man ein Gemenge von Amylazetat und Alkalisilikat in wässeriger Lösung zugibt. Zur Bildung der zweiten Schicht wird ein bei 60° C schmelzendes Alkalisilikat verwendet, welches man durch Zusammenschmelzen aus Kalk und Ätznatron oder Ätzkali erhält. Man setzt diesem Silikat, nachdem man es in heißem Wasser unter Druck gelöst und die Lösung abdekantiert hat, eine Lösung von Kasein in Ammoniakwasser zu. Die abwechselnd übereinander gelagerten Schichten werden sehr dünn gehalten: Die Dicke der Kolloidschicht beträgt etwa ein Zehntel der Dicke der Silikatschicht (D. R. P. 258.370 vom 3. August 1912).

Auch durch Mischung von 8 Teilen Hausenblasenlösung, 50 Teilen mit Kalkmilch versetztem Kasein und einer entsprechenden Menge Fischschuppenpulver erhält man einen Perlmuttererſatz, der sich durch große Zähigkeit und Widerstandskraft auszeichnet, eine effektvolle Farbenwirkung ausübt und sich leicht bearbeiten läßt.

X.

(Kunstmarmor.) Marmorartige glänzende Gegenstände stellt Gustaf Lensch in Bornhövel nach dem ihm patentierten Verfahren in der Weise her, daß er 16 Teile Portlandzement, 4 Teile Schwefelzink, 1 Teil trockenen Farbstoff, 8 Teile Sand unter Wasserzugabe zu einem dichten Brei zusammenrührt, setzt darauf 2 Teile Gabbro-Kaltwasserfarbe, Kaseinfarbe zu und rührt ohne weiteren Wasserzusatz so lange, bis die Masse flüssig ist. Besonders mischt man 2 Teile Zement, $^1/_3$ Teil Zementfarbe (schwarz, rot, grün usw.), $^1/_3$ Teil trockenen Farbstoff, 1 Teil Sand, rührt diese unter Wasserzugabe zu einem Brei und setzt darauf $^1/_4$ Teil Gabbro zu und rührt darauf ohne weiteren Wasserzusatz, bis die Masse flüssig ist. Diese Masse gießt man zu der zuerst bereiteten Masse, rührt beide schwach durcheinander und gießt sie in Formen in glatten Flächen aus.

Will man eine bestimmte Marmorimitation herstellen, so

trägt man die Aderungsmischung mit einem Pinsel auf die Formflächen auf und gießt nachher die andere Mischung darüber. Durch Zusatz von Graphit erhält man glänzende Punkte auf den Flächen.

Die gefüllten Formen überläßt man 3 bis 4 Tage ruhig sich selbst, um die Masse erhärten zu lassen. Sie werden dann herumgedreht. Nach 5 bis 6 Tagen löst sich das fertige Erzeugnis von der Form von selbst los. Ein gewaltsames Lösen des künstlichen Marmors aus der Form ist schädlich, da dann eine matte Oberfläche entsteht.

XI.

(Weinklärmittel.) Laktocolle, ein Weinklärungsmittel, enthält nach Haas als wirksame Substanz zirka 77% Kasein.

XII.

(Feuerlöschmittel.) In neuerer Zeit sucht man Bränden feuergefährlicher Flüssigkeiten, wie Petroläther (Benzin), Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und verschiedener anderer mit Hilfe des sogenannten Schaumverfahrens beizukommen. Zu diesem Zwecke wird in eigenen Mischgefäßen aus Lösungen von Alaun, Leim oder Kasein und Soda Schaum erzeugt, welcher durch Kohlensäuredruck zur Brandstelle geleitet wird. Hier bildet nun der Schaum eine Decke, welche der brennenden Flüssigkeit den Luftzutritt verhindert; außerdem wirkt auch die in den Schaumblasen enthaltene Kohlensäure erstickend auf die Flammen.

XIII.

(Bindemittel für Leuchtfarbe.) Zur Herstellung eines Bindemittels für Leuchtfarbe löst man 10 Teile Kasein in 10 Teilen Chlorhydrin und 30 Teilen Azeton und mischt zu dieser Masse 50 Teile Leuchtfarbe.

XIV.

Es empfiehlt sich, Farbstofflacke mit Zuhilfenahme von Kasein als Fällungsmittel herzustellen. Als Substrat kann Kaolin Verwendung finden. Beispielsweise werden nach An-

gaben von C. Dreher in der Chemiker-Zeitung „Repertorium“ 30 Teile feingemahlenes Kaolin mit zunächst 20 Teilen lauwarmem Wasser und dann mit 80 Teilen Kaseinlösung (10 Teile Kasein, 20 Teile Wasser, 1 bis 2 Teile Ammoniak) zu einem Teig verrieben, hierauf 100 Teile Farbstofflösung (5:1000) zugegeben, und nach guter Mischung tropfenweise bis zu 2 Teilen Doppelchlorzinnlösung (1 : 100) zugesetzt. Nach dem Waschen und Pressen wird bei 60° C (bei Farbstoffen, denen eine höhere Temperatur nicht schadet, bei 80 bis 100° C) getrocknet. Es lassen sich nach dieser Methode alle Anilinfarbstoffe, saure wie basische, fällen, und zwar auf jedes Substrat. Die erhaltenen Lacke sind sehr lebhaft in der Farbe und zeigen eine ausgezeichnete Wasserechtheit. Statt Zinntetrachlorid können auch andere sauer reagierende Salze, z. B. Aluminiumchlorid, Zinnazetat ꝛc. in Anwendung kommen. Die Azetate dürfen keinen Überschuß an Essigsäure enthalten, da diese auf den Farblack lösend einwirkt. Von besonderem Werte zeigt sich das Verfahren zur Fällung von Rhodaminen und Eosinen, indem außerordentlich lebhafte, hochrote Lacke erzielt werden, die giftfrei sind. Auch für Bunt- und Steindruck, im Tapeten- und Kattundruck dürften die Kaseinlacke Beachtung finden.

XV.

(Händereinigungsmittel.) Nach L. Schlesinger, Wien, besteht ein Waschmittel zur Händereinigung ohne Anwendung von Wasser, Seife und Handtuch aus Papier in zerriebenem Zustande und gesiebten Sägespänen, die mit Kasein und Alkohol zu einer Paste angerieben werden.

XVI.

(Konservierung von Eiern.) Ein dicker Brei von 2 bis 5 Teilen Kasein und 1 bis 14 Teilen Wasser wird mit 2 bis 7 Teilen Ammoniak und einigen Tropfen Salizylsäure-Kaliumpermanganatlösung, Formalin oder einem anderen Desinfektionsmittel versetzt. Diese dickflüssige Masse wird vor dem Gebrauche verdünnt. Die Eier werden kurze Zeit in die Flüssigkeit gelegt, getrocknet und sind dann mit einem luftdichten Häutchen

überzogen, das vor dem Gebrauche der Eier mittels einer 3 bis 8%igen Ammoniaklösung entfernt wird, und zwar so vollständig, daß es nicht möglich ist, diese Art der Konservierung zu erkennen.

XVII.

Flüssige Kistensignierfarbe erzeugt man durch Lösung von 100 g Borax in 3½ kg Kalilauge von 10 Bé und 8 kg Manilakopal unter Zusatz von 2 bis 3 kg Kasein, 40 kg Wasser, Farbstoff wird nach Bedarf zugesetzt.

Sachregister.

A.

B.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

P.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.


BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 21868 7249


HILLER
BOOKBINDING CO.
CLASS
A
LIBRARY BINDING
SALT LAKE CITY